

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



## **Mecanismos de descoloração dos calcários “azuis” do Maciço Calcário Estremenho**

Miguel Alexandre Correia dos Santos

**Mestrado em Geologia Económica**  
Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:  
Professor Doutor Jorge Manuel Verdilhão Figueiras (FCUL)  
Engenheiro Delfim Valpaços (FILSTONE)



UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



## **Mecanismos de descoloração dos calcários “azuis” do Maciço Calcário Estremenho**

Miguel Alexandre Correia dos Santos

**Mestrado em Geologia Económica**  
Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:  
Professor Doutor Jorge Manuel Verdilhão Figueiras (FCUL)  
Engenheiro Delfim Valpaços (FILSTONE)



# Agradecimentos

A realização deste trabalho teve a ajuda preciosa de algumas pessoas às quais agradeço profundamente.

À minha família, principalmente aos meus pais e irmã, agradeço toda a força e motivação que prestaram nos bons e maus momentos, contribuindo para que este trabalho fosse possível.

À Filstone e ao co-orientador Eng. Delfim Valpaços por toda a disponibilidade prestada com o material necessário bem como reuniões e discussões.

Ao orientador Prof. Jorge Figueiras por todos os ensinamentos, discussões e paciência durante a realização do trabalho de laboratório e principalmente escrito, os meus profundos agradecimentos.

À professora Isabel Fernandes pela sua prestabilidade e disponibilidade para entrar em contacto com outras entidades a fim de ter sido possível a realização dos ensaios de porosidade e permeabilidade, os meus sinceros agradecimentos.

À professora Matilde Costa e Silva (IST) pela disponibilidade e ajuda e apoio prestados nos ensaios de permeabilidade bem como discussões acerca dos resultados obtidos.

À professora Amélia Dionísio (IST) também pela sua amabilidade e apoio nos ensaios de porosidade bem como as discussões após a obtenção dos resultados.

Aos meus colegas do mestrado Ivo Martins, José Roseiro, Filipe Ribeiro, Frederico Martins, Marcelo Silva, André Cravinho, Hugo Esteves, Rita Ferraz, José Velez e Bruno Barros por todos os momentos de entreajuda e diversão ao longo de todo o período do mestrado, os quais foram muito importantes para que fosse possível a construção deste trabalho, o meu muito obrigado.

Aos colegas e amigos que contribuíram ao longo dos últimos anos com a sua amizade e ajuda principalmente nos momentos maus, tentando sempre elevar a moral e conseguir acreditar na minha capacidade para atingir os objetivos delineados ao longo da vida, um grande obrigado.



# Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a compreensão dos mecanismos de descoloração em obra que afetam uma rocha de natureza carbonatada de coloração azulada, explorada no núcleo extrativo de Casal Farto, Fátima, de modo a contribuir para uma solução que estabilize a cor. Partiu-se da hipótese de trabalho de que a coloração azul (propriedade que confere à rocha maior valor comercial) se deve à presença de compostos orgânicos dispersos no interior da rocha e consequentemente, que as causas da descoloração se deveriam a processos de oxidação por contacto com a atmosfera. Tal é atribuível a processos precoces de cimentação, associados a uma impregnação pervasiva na rocha de compostos orgânicos provenientes da circulação de fluidos ricos em hidrocarbonetos. Após este evento e em associação com fenómenos de dissolução sob pressão litostática, formaram-se superfícies estilolíticas sub-paralelas à estratificação, onde é possível encontrar acumulações resíduos insolúveis, entre eles pirite, onde a sua precipitação poderá ainda estar associada à circulação de fluidos nas superfícies estilolíticas. A rocha é texturalmente homogénea, bastante compacta e com preenchimento de cimento carbonatado nos interstícios entre os grãos. A simulação em laboratório das reações químicas sob condições oxidantes, utilizando peróxido de hidrogénio e hipoclorito de sódio, ácidas, com recurso a ácido clorídrico e, ácidas oxidantes, com recurso a ácido nítrico, permitem confirmar que as reações de oxidação – por agentes atmosféricos, por exemplo – destes compostos orgânicos, são as principais responsáveis pelos processos de transformação de cor no calcário. Verificou-se que os processos reativos oxidantes conduzem à descoloração parcial da cor original da rocha contrariamente aos processos ácidos que não provocam transformações evidentes. Por sua vez, os estudos de porosidade, permeabilidade e absorção capilar, permitem ainda racionalizar, dada a baixa permeabilidade da rocha calcária, a fraca progressão dos fenómenos de oxidação para o interior da rocha, tanto no laboratório como no maciço rochoso, pois a distribuição dos calcários mais azuis na pedreira de Casal Farto correlaciona-se positivamente com a distância à superfície topográfica e a toda e qualquer descontinuidade que possa permitir a penetração de fluidos meteóricos oxigenados no interior da formação geológica.

**Palavras-Chave:** Bacia Lusitaniana, rocha ornamental, calcários azuis, Creme de Fátima, descoloração.





# Abstract

The aim of the present work is to understand the discoloration mechanisms that affect a bluish limestone, exploited at Casal Farto, Fátima, Portugal, and so contribute to a solution for color stabilization. Due to various constraints preventing the study of the bluish color origin, it was assumed that this color (which confers a higher commercial value to the rock) is due to the presence of dispersed organic matter, and consequently that the discoloration is due to oxidation processes triggered by contact with the atmosphere. The organic matter itself was introduced in the rock prior to early carbonate cementation processes by percolation of hydrocarbon-rich fluids. Later, and in association with dissolution phenomena under lithostatic pressure, sub-horizontal (sub-parallel to the bedding) stylolitic surfaces were formed, where accumulations of insoluble residues are found, together with pyrite, accumulated in the stylolitic surfaces and also disseminated in the surrounding rock, apparently precipitated from late fluids circulating in these discontinuities. The rock is a quite homogeneous calcarenite, very compact and almost completely cemented by carbonate. The laboratory simulation of chemical reactions under oxidizing conditions, using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite, acidic conditions with hydrochloric acid and oxidizing acids, using nitric acid, allow us to confirm that oxidation of these organic compounds, is the main cause of color transformation in the limestone. In the timeframe of the performed experiments, strongly oxidizing experiments have been found to lead to partial discoloration of the original rock color; the same is not true of acidic experiments, which do not cause visible transformations. On the other hand, high porosity, but low permeability, of the rock indicate that any discoloration procedure will be slow to get to the interior of the rock; this is also borne out by the distribution of the blue limestone in the Casal Farto quarry, which correlates positively with the distance to the topographic surface and to any discontinuity that may allow the penetration of oxygenated meteoric fluids inside the geological formation.

**Key-words:** Lusitanian Basin, ornamental stone, bluish limestone, Creme de Fátima, discoloration.



# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	i
<b>Resumo</b> .....	iii
<b>Abstract</b> .....	v
<b>Índice de figuras</b> .....	ix
<b>Índice de tabelas</b> .....	xii
<b>I. Introdução</b> .....	1
I.1. Objetivos .....	2
I.2. Introdução à história da pedra .....	2
I.3. A pedra na atualidade .....	2
<b>II. Enquadramentos</b> .....	5
II.1. Enquadramento Geográfico e Geológico .....	6
II.2. Litoestratigrafia .....	7
II.3. Prospeção no Maciço Calcário Estremenho .....	10
<b>III. Rocha Ornamental</b> .....	11
III.1. Algumas considerações sobre rochas ornamentais .....	12
III.2. Importância das propriedades da rocha .....	13
III.3. Importância económica .....	15
<b>IV. Núcleo extrativo de Casal Farto</b> .....	17
<b>V. Síntese Petrográfica</b> .....	21
<b>VI. Metodologias</b> .....	27
VI.1. Amostragem .....	28
VI.2. Preparação de amostras .....	29
VI.3. Ensaio com reagentes químicos .....	30
VI.4. Procedimento laboratorial para HCl e HNO <sub>3</sub> .....	31
VI.5. Procedimento laboratorial para H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e NaClO .....	32
VI.6. Absorção Capilar .....	33
VI.7. Permeabilidade .....	34
VI.8. Porosidade .....	36
<b>VII. Apresentação e discussão de resultados</b> .....	39
VII.1. Ensaio com HCl e HNO <sub>3</sub> .....	40
VII.2. Ensaio com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
VII.3. Ensaio com NaClO .....	45
VII.3. Ensaio de absorção capilar .....	48
VII.4. Ensaio de porosidade .....	50
VII.5. Ensaio de permeabilidade .....	50

VII.6. Discussão de resultados .....	51
<b>VIII. Conclusões.....</b>	<b>53</b>
<b>IX. Referências bibliográficas.....</b>	<b>55</b>

# Índice de figuras

<b>Figura II.1</b> - Localização dos limites da Bacia Lusitaniana e de falhas que constituem fronteiras internas importantes ao longo da sua evolução. Divisão da bacia em setores, 1) R. B. ROCHA & A. F. SOARES (1984) e 2) segundo A. RIBEIRO et al. (1996) (Retirado de Kullberg, 2000).....	7
<b>Figura II.2</b> - Unidades litoestratigráficas formais apresentadas no trabalho de Azerêdo 2007, referentes ao Jurássico Inferior e Médio do Maciço Calcário Estremenho.....	8
<b>Figura II.3</b> - Mapa geológico e da indústria extrativa no MCE (retirado de Carvalho, 2011).....	10
<b>Figura III.1</b> - Principais variedades de calcário ornamental exploradas no Maciço Calcário Estremenho (retirado de Carvalho et. al, 2011).....	13
<b>Figura III.2</b> - Produção e valores de produção de Rocha Ornamental em Portugal (dados retirados do DGEG).....	16
<b>Figura IV.1</b> - Fotografia aérea representativa do núcleo exploratório de Casal Farto. A vermelho está delimitada a zona exploratória licenciada (segundo estudo de impacte ambiental pela Visa Consultores, Setembro 2016) pertencente à Filstone (imagem retirada do Google Earth).....	18
<b>Figura IV.2</b> - Variedades ornamentais exploradas pela Filstone no núcleo de Casal Farto.....	19
<b>Figura IV.3</b> - Projecção do padrão de fraturação na pedra da Filstone, bem como a falha assinalada a preto.....	20
<b>Figura V.1</b> - <b>A</b> – representação do aspeto geral do calcário “azul” na amostra A23; <b>B</b> – Superfície estilolítica sub-paralela à estratificação na amostra A21; <b>C</b> –representação do aspeto em maior detalhe do calcário “azul” na amostra A4; <b>D</b> – Exemplo de dois clastos de cor azincentada/azulada na amostra A23; <b>E</b> – grão de natureza orgânica de cor negra presente na amostra A23; <b>F</b> – representação do aspeto da porosidade em um clasto que continha possível matéria orgânica (observa-se em profundidade que existem matérias de cor escura possivelmente de composição orgânica) da amostra A23.....	24
<b>Figura V.2</b> - <b>A</b> – A fotografia pretende demonstrar os aspetos texturais dos elementos figurados carbonatados com calcite microcristalina e cimento carbonatado com cristais esparíticos ( <b>A1</b> representa a mesma amostra, mas apresenta-se em nicóis cruzados) representados na amostra A17; <b>B</b> e <b>B1</b> – representação dos possíveis compostos orgânicos de cor escura em pequenos aglomerados muito disseminados no interior dos grãos na amostra A21; <b>C</b> – A fotografia consiste em um grão bioclástico no qual ficou preservada a estrutura interna original, representado na amostra A70; <b>D</b> – observação em luz transmitida com “vazios” que correspondem a poros maioritariamente em zonas inter-granulares da amostra A72.....	26
<b>Figura VI.1</b> - Localização das amostras recolhidas na pedra.....	28
<b>Figura VI.2</b> - Aspeto dos provetes após o corte com recurso a serra diamantada.....	29
<b>Figura VI.3</b> - Representação das amostras em tinas com a solução reagente.....	32
<b>Figura VI.4</b> - Ataque com hipoclorito de sódio à amostra A19.....	33
<b>Figura VI.5</b> - À direita está representada o equipamento utilizado nos ensaios de permeabilidade: 1) Suporte metálico (core holder) onde é introduzido o provete cilíndrico; 2) local de injeção do óleo confinante; 3) equipamento para aplicação do fluido a pressão constante; 4) pipeta graduada para a medição do escoamento do fluido. À esquerda observa-se o interior do core holder bem como a borracha que separa a amostra do fluido de confinamento.....	35

<b><u>Figura VII.1</u></b> – Fotografia do provete A64 sujeito a ataque com solução de ácido clorídrico, constituintes insolúveis em relevo na superfície carbonatada corroída.....	<b>40</b>
<b><u>Figura VII.2</u></b> – Representação do provete A3 sujeito ao ensaio com ácido nítrico. À esquerda o provete no estado original e à direita o seu aspeto no final do período experimental. ....	<b>41</b>
<b><u>Figura VII.3</u></b> – Provete A74 sujeito ao ensaio com ácido clorídrico. A imagem à esquerda corresponde ao provete no seu estado original e, à direita o seu aspeto no final do ensaio.....	<b>41</b>
<b><u>Figura VII.4</u></b> – Provete A23 sujeito ao ensaio 1 com peróxido de hidrogénio. À esquerda observa-se um agregado de matéria insolúvel no seu estado original e, à direita o seu aspeto no final do período experimental.....	<b>43</b>
<b><u>Figura VII.5</u></b> – Representação do provete A70 sujeito ao ensaio 1 com peróxido de hidrogénio onde se pode observar a intensa oxidação dos sulfuretos, bem como alguma corrosão local.....	<b>43</b>
<b><u>Figura VII.6</u></b> – Representação do provete A64, com superfície estilolíticas, sujeito ao ensaio 1 com peróxido de hidrogénio. À esquerda o provete no seu estado original; à direita o aspeto do provete no final do ensaio. ....	<b>44</b>
<b><u>Figura VII.7</u></b> – Representação do provete A69 sujeito ao ensaio 1 com peróxido de hidrogénio. À esquerda o provete no seu estado original; à direita o aspeto do provete no final do ensaio. ....	<b>44</b>
<b><u>Figura VII.8</u></b> – Representação do provete A21, com superfície estilolíticas, sujeito ao ensaio 2 com peróxido de hidrogénio. De notar na região central do provete uma coloração mais escura acastanhada devido à concentração de micro-partículas de hidróxido de ferro. ....	<b>44</b>
<b><u>Figura VII.9</u></b> – Representação do provete A3 sujeito ao ensaio 2 com peróxido de hidrogénio. É observável a distinção de 3 tons diferentes: a região submersa descorada e na região emersa uma zona mais escura com concentração de micro-partículas de hidróxido de ferro e uma zona mais clara que não sofreu descoloração. ....	<b>44</b>
<b><u>Figura VII.10</u></b> – Representação da superfície do provete A21 sujeito ao ensaio 2 com peróxido de hidrogénio. Em A) amostra no seu estado original e em B) amostra após a reação onde se verifica degradação forte na região superior onde se encontravam sulfuretos. ....	<b>45</b>
<b><u>Figura VII.11</u></b> – Superfícies estilolíticas presentes no provete A63 sujeito ao ensaio com solução de hipoclorito de sódio. A imagem à esquerda é representativa da superfície do provete no estado original e à direita o aspeto da mesma superfície no final do ensaio. ....	<b>46</b>
<b><u>Figura VII.12</u></b> – Representação do provete A65 sujeito ao ensaio com solução de hipoclorito de sódio. Observa-se uma região muito descorada com cores cremes/acastanhadas e na região emersa uma zona mais escura com concentração de micro-partículas de hidróxidos de ferro. A zona mais à direita do provete que se apresenta mais clara não sofreu qualquer transformação. ....	<b>46</b>
<b><u>Figura VII.13</u></b> – Representação do provete A63, com superfície estilolíticas bem marcada, sujeito ao ensaio com solução de hipoclorito de sódio. Verifica-se que a região submersa apresenta-se descorada com tons acastanhados devido a concentrações de hidróxidos de ferro. A região emersa e mais central é mais escura devido à presença das mesmas micro-partículas de hidróxidos. ....	<b>47</b>
<b><u>Figura VII.14</u></b> – Imagem representativa do provete A63 sujeito ao ensaio com hipoclorito de sódio. À esquerda verifica-se a presença de agregados de cor preta correspondentes a constituintes	

insolúveis; à direita o aspeto no final do ensaio onde se verifica a total remoção dos agregados deixando patente na superfície uma cavidade. ....	47
<b>Figura VII.15</b> – Amostra de um provete quebrado representativa da penetrabilidade da reação com hipoclorito de sódio. É possível observar que a secção central com forma elipsoidal não foi afetada e permanece com a cor original da amostra. ....	48
<b>Figura VII.16</b> – A) início do ensaio de absorção capilar; B) 3h30 após o início do ensaio; C) 22h após o início do ensaio; D) 96h após o início do ensaio; E) aspeto das amostras após a finalização do ensaio. ....	49
<b>Figura VII.17</b> – Representação da absorção capilar em dois provetes com características distintas. Em A) provete com uma penetrabilidade de solução média de 5 mm, e em B) o provete com superfície estilolíticas na região central e com uma penetrabilidade de solução bastante maior. ....	49

# Índice de tabelas

<b>Tabela IV.1</b> - Padrão de fracturação cartografado na área concessionada pela Filstone Natural.....	<b>20</b>
<b>Tabela V.1</b> - Separação das amostras por granularidades.....	<b>23</b>
<b>Tabela VI.1</b> - Concentração dos reagentes utilizados.....	<b>31</b>
<b>Tabela VII.1</b> – Ensaios realizados com solução de peróxido de hidrogénio bem como a temperatura e os períodos de permanência em contato com as amostras selecionadas.....	<b>42</b>
<b>Tabela VII.2</b> – Valores obtidos na pesagem das amostras em diferentes condições, bem como os resultados obtidos para as porosidades de cada amostra.....	<b>50</b>
<b>Tabela VII.3</b> - Valores de permeabilidade em Darcy, para pressões de confinamento de 1 Mpa e 2 Mpa, e pressão de fluido de 300 kPa.....	<b>51</b>







# I. Introdução

## **I.1. Objetivos**

O presente tema intitulado “*Mecanismos de descoloração dos “calcários azuis” do Maciço Calcário Estremenho*” surgiu com o objetivo de tentar contribuir para encontrar uma solução tecnológica que estabilize a cor da rocha ornamental, ou que leve ao seu desaparecimento, determinando-se quais os mecanismos químicos que mais contribuem para tal. Devido a restrições de tempo, partir-se-á da hipótese de trabalho de que a cor se deve a matéria orgânica finamente disseminada nos clastos, e como tal não será efetuado qualquer estudo quanto a estes constituintes. Estudar-se-á a sua suscetibilidade a agentes acídicos e oxidantes, correlacionando-se com alguns parâmetros petrofísicos (porosidade e permeabilidade) e mineralógicos fundamentais. Para que seja possível o desenvolvimento do trabalho, contar-se-á com a colaboração da empresa Filstone Natural, que explora calcários ornamentais na região de Casal Farto e se situa a alguns quilómetros a SE de Fátima.

A rocha ornamental explorada na região de Casal Farto corresponde a um calcarenito bioclástico com granularidade variável, mas bastante homogénea, apresentado coloração característica que pode ser encontrada em dois tons: creme e azulado, este último com várias intensidades em pontos distintos da pedreira. Mais recentemente verificou-se um aumento considerável na procura e aplicação deste recurso em vários tipos de edifícios, tornando-se necessária a contribuição para a resolução desta problemática que dificulta a utilização destes calcários como rocha ornamental.

## **I.2. Introdução à história da pedra**

A pedra é conhecida como um dos materiais de construção mais antigos utilizados pelo Homem primitivo desde o período histórico Neolítico, aproximadamente 10.000 anos a.C. É possível observar as suas aplicações durante essa época um pouco por toda a Europa, Ásia e América, na construção de túmulos com blocos de rocha de variadas tipologias tais como o granito, mármore, calcário e arenito. O seu desenvolvimento tecnológico por parte dos Gregos e Romanos é de extrema importância visando os conhecimentos de engenharia aplicados na construção de arcos e cúpulas nessa época. Os egípcios também contribuem para a história na edificação das grandes pirâmides que se observam hoje em dia, utilizando calcário e sienito. Com a entrada na Idade Média, intensificou-se a utilização da pedra nomeadamente na construção de palácios e catedrais, massificando-se esta indústria e introduzindo-se técnicas de aperfeiçoamento das características visuais da rocha. A partir do final do século XIX, iniciou-se o refinamento das tecnologias existentes, com intuito de mecanizar os processos de extração e beneficiação, facilitando a sua exploração e aumentando consideravelmente o seu rendimento.

## **I.3. A pedra na atualidade**

O recurso não metálico abordado é considerado por muitos como sendo uma matéria-prima relativamente comum na natureza, estando acessível em níveis relativamente próximos da superfície. Os investimentos em prospeção e pesquisa são um fator importante no que respeita ao estudo da viabilidade económica bem como estimativa de reservas e período de lavra em um determinado local. Com o desenvolvimento exponencial da população a nível mundial, melhoramento e sofisticação do design arquitetónico, surge a necessidade de aumentar a produção e extração de rochas ornamentais. Neste contexto, Portugal ocupa o 9º lugar na lista dos principais produtores de rocha ornamental, onde

a extensa variedade de pedra lhe proporciona uma posição de destaque na grande tela mundial, sendo considerado um forte contributo para a criação de riqueza e sustentabilidade do setor. Tem contribuído para o crescimento do PIB português em largas centenas de milhões de euros englobando empresas de extração e transformação de rocha, remetendo para uma produção nacional bastante apreciada. Contudo existem adversidades que podem afetar o setor da rocha ornamental calcária nomeadamente, a modificação das características da rocha após a sua aplicação em edifícios.



## **II. Enquadramentos**

## II.1. Enquadramento Geográfico e Geológico

A região em estudo no presente trabalho situa-se no bordo NE do parque natural da Serra de Aire e Candeeiros, concretamente em Casal Farto, sensivelmente a 5 Km para SE da cidade de Fátima, numa zona de exploração ativa de rocha ornamental operada pela Filstone Natural. Insere-se no Maciço Calcário Estremenho, parte integrante da Bacia Lusitaniana (mais precisamente da sub-bacia Bombarral-Alcobaça), que ocupa grande parte da região centro-oeste de Portugal Continental. Corresponde a uma bacia sedimentar que se estende ao longo de uma faixa alongada de direção NNE-SSW, com cerca de 250-300 km de comprimento e 100 -150 km de largura (Azerêdo, 1993).

A evolução geológica da bacia ocorreu durante parte do Mesozóico, nomeadamente desde o Triássico Superior até ao Cretácico Inferior, relacionando-se intrinsecamente com os processos de oceanização do Atlântico Norte. A E é delimitada pelo Maciço Hespérico, e a W pelo *horst* da Berlenga. Estes limites são materializados por um sistema complexo constituído pelas falhas de Porto-Tomar, Arrife-Vale Inferior do Tejo, Setúbal-Pinhal Novo e por uma falha submeridiana que se situará entre as Berlengas e a península de Peniche (Kullberg, 2000).

A evolução da bacia ocorre genericamente em regime distensivo ao longo de um período de aproximadamente 135 Ma (Wilson *et al.*, 1996) durante o qual se desenvolveu um fosso alongado, onde se depositaram as primeiras sequências sedimentares. Durante todo este processo, são herdados vários planos de falha com diversas orientações, responsáveis pela repartição e estruturação da bacia, principalmente com as direções NE-SW e E-W, delimitando assim setores que apresentam evoluções tectono-sedimentares distintas entre si. Estes setores podem ser observados na figura II.1 e estão divididos em Setor Meridional (ou Sul) entre a falha do Arrife-Torres Vedras-Montejunto, a norte, e a falha da Arrábida a sul, Sector Central entre a falha da Nazaré, a norte, e a do Arrife-Torres Vedras-Montejunto a sul e Sector Setentrional (ou Norte) entre as falhas de Aveiro a norte, e da Nazaré a sul.

Ao longo da evolução da bacia ocorrem vários importantes episódios magmáticos, destacando-se dois, que se distinguem pela sua idade e natureza das rochas. O primeiro episódio é marcado por um ciclo de natureza transicional entre o magmatismo toleítico do Jurássico Inferior (190-200 M.a.) e o magmatismo alcalino do Cretácico Superior (72-100 M.a.), e tem idades compreendidas entre 135 e 130 M.a, com numerosos afloramentos na bacia entre Óbidos e Soure, refletindo a evolução tectónica particular desta área da margem ocidental portuguesa. Dados de geoquímica indicam líquidos primários sem contribuição crustal e sugerem uma fonte mantélica litosférica, sendo a sua génese atribuída à fusão do manto subcontinental litosférico induzida pelo regime distensivo no desenvolvimento da bacia. O segundo episódio de magmatismo é de natureza alcalina compreendido entre 100 e 72 M.a., e é representado por uma variedade de corpos magmáticos dos quais se destacam os Complexos Ígneos de Sintra, Monchique e Sines e o Complexo Vulcânico de Lisboa. A sua ocorrência dá-se após as últimas fases de *rifting* da bacia e o início da formação de crosta oceânica do Atlântico, e é marcado por duas pulsações magmáticas distintas. A primeira deu origem à formação de soleiras, enquanto que a segunda demonstra uma distribuição geográfica significativamente mais ampla, e com um grande volume de magma, dando origem aos complexos ígneos anteriormente referidos (Kullberg, 2000).



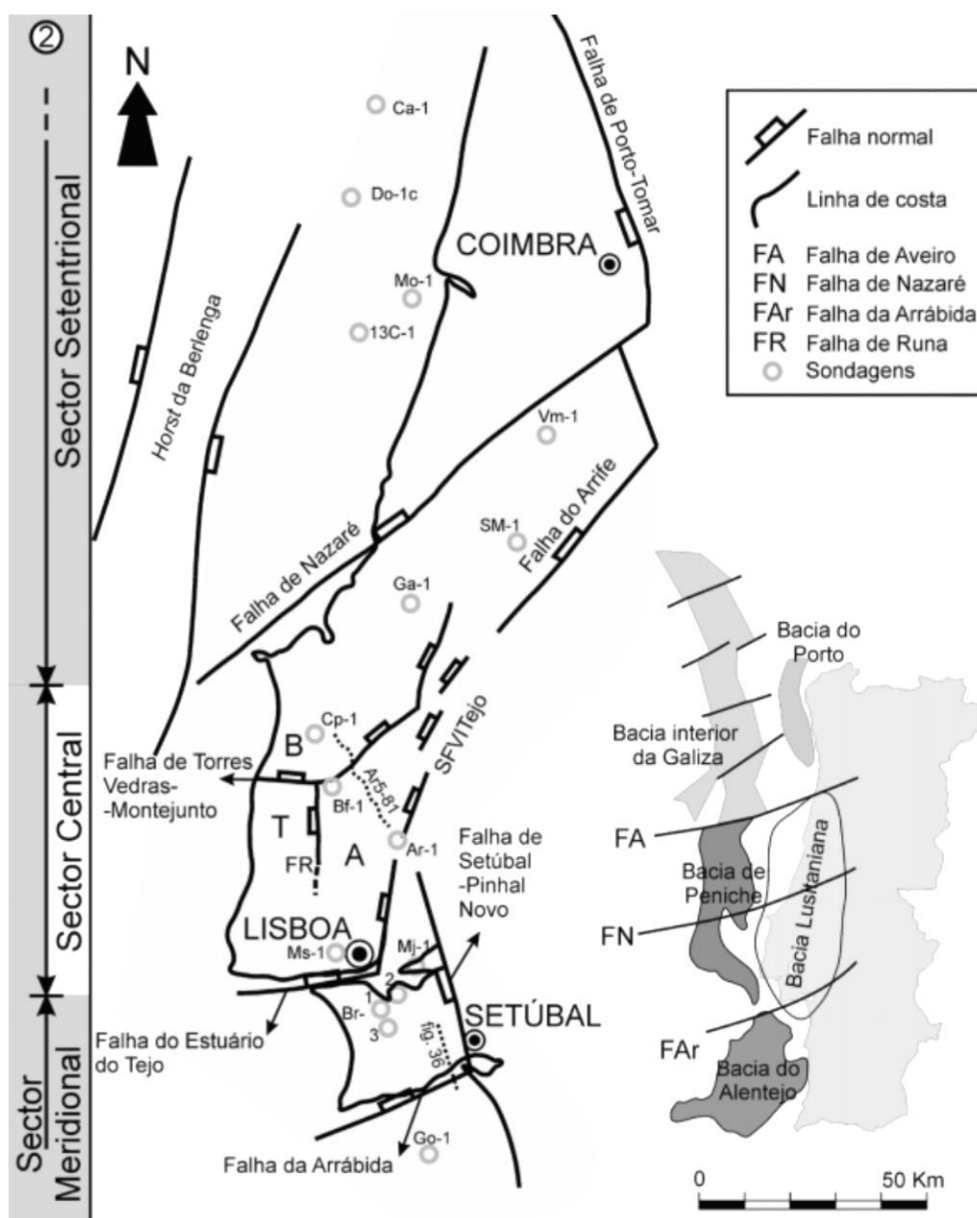


Figura II.1 - Localização dos limites da Bacia Lusitaniana e de falhas que constituem fronteiras internas importantes ao longo da sua evolução. Divisão da bacia em setores, 1) ROCHA, R. B. & SOARES, A. F. (1984) e 2) segundo RIBEIRO, A. et al. (1996) (Retirado de Kullberg, 2000).

## II.2. Litoestratigrafia

A série mesozóica que constitui a Bacia Lusitaniana envolve todo o intervalo desde o Triássico Superior até ao Cretácico Superior, e é constituída essencialmente por sedimentos de idade jurássica. A zona central da bacia apresenta espessura máxima de cerca de 5000 metros enquanto que nas regiões laterais, não excede os 500-1000 metros, reduzindo-se a zero nos encostos com o soco que não estão tectonizados, resultado da truncatura operada pela superfície de erosão da topografia atual (Ribeiro et al. 1979).

A estratigrafia da Bacia Lusitaniana está bem descrita na literatura geológica (Ribeiro et al., 1979; Montenat et al., 1988; Wilson, 1988; Cunha & Pena dos Reis, 1992; Soares & Duarte 1995; Pinheiro et al., 1996; Rocha et al., 1996; Kullberg et al., 2006) e encontra-se bem estabelecida, com a maioria dos autores citados a defender a existência de grandes sequências sedimentares limitadas por descontinuidades, correlativas dos episódios que delimitam as sucessivas etapas de evolução da bacia. Essas sequências subdividem-se em dois grupos, o inferior composto por rochas predominantemente carbonatadas com componente siliciclástica datadas do Jurássico, correlativas de um período distensivo (Triásico Superior – final do Cretácico), e o outro grupo, que corresponde a formações geradas em regime compressivo já após o final da formação da bacia, sendo composto principalmente por rochas siliciclásticas (final do Cretácico até à atualidade).

Para esta região foram definidas 5 formações geológicas denominadas Formação de Serra de Aire, Formação de Santo António-Candeeiros, Formação da Fórnea, Formação de Barranco do Zambujal e Formação de Chão de Pias, tal como representado na figura II.2.

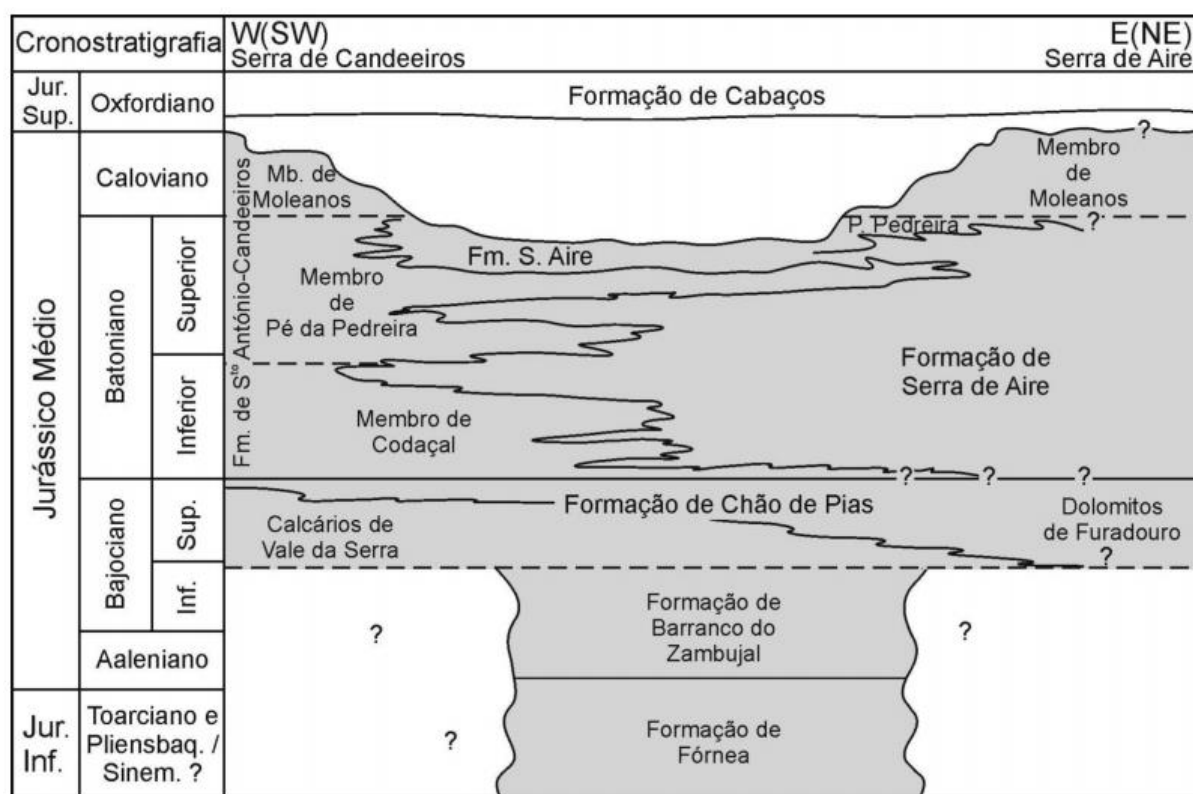


Figura II.2 - Unidades litoestratigráficas formais apresentadas no trabalho de Azerêdo 2007, referentes ao Jurássico Inferior e Médio do Maciço Calcário Estremenho.

A sequência litoestratigráfica correspondente ao MCE inicia-se no Triássico superior com a Formação de Dagorda constituída por rochas margosas e evaporíticas, e os Grés de Silves representados por arenitos vermelhos. Imediatamente acima destas formações ocorre a Formação de Coimbra datada do Sinemuriano, e é particularmente importante por ser constituída por dolomitos e dolomitos calcários pouco fossilíferos e no topo calcários interestratificados com níveis centimétricos de margas. Foi ainda relatado o desenvolvimento de alguns horizontes de margas betuminosas, intercaladas numa série margo-calcária alternante, muito rica em elementos nectónicos e planctónicos, que aflora apenas a Sul

de Porto de Mós numa estreita faixa (Azerêdo *et. al*, 2003). No Sinemuriano(?) – Aaleniano inferior a sedimentação é marcada pela deposição da Formação de Fórnea e da Formação do Barranco do Zambujal (Aaleniano – Bajociano inferior), ambas com espessuras máximas na ordem de 220-250 m, constituídas essencialmente por margas, calcários margosos e calcários micríticos com bastante conteúdo fóssilífero e estruturas de bioturbação, com pequenas diferenças ao nível da componente argilosa que é mais evidente na Fm. de Barranco do Zambujal. Da base para o topo de cada uma das formações há uma diminuição das unidades margosas, denunciando aumento da coluna de água e consequentemente da componente carbonatada. Seguidamente depositou-se a Fm. de Chão de Pias (passagem Bajociano inferior ao Bajociano superior), com espessura média de 50-60 m, contudo valores de 80 m ou superiores são referidos na zona leste do MCE. Nesta zona foi possível a individualizar um membro essencialmente carbonatado com calcários algo argilosos e margosos na base, tornando-se progressivamente mais compactos para o topo, e de outro membro essencialmente dolomítico, Dolomitos de Furadouro, representado por intercalações de calcários calciclásticos, por vezes dolomitizados, dolomitos e fácies cálcio-dolomíticas e dolomíticas (Azerêdo, 2007).

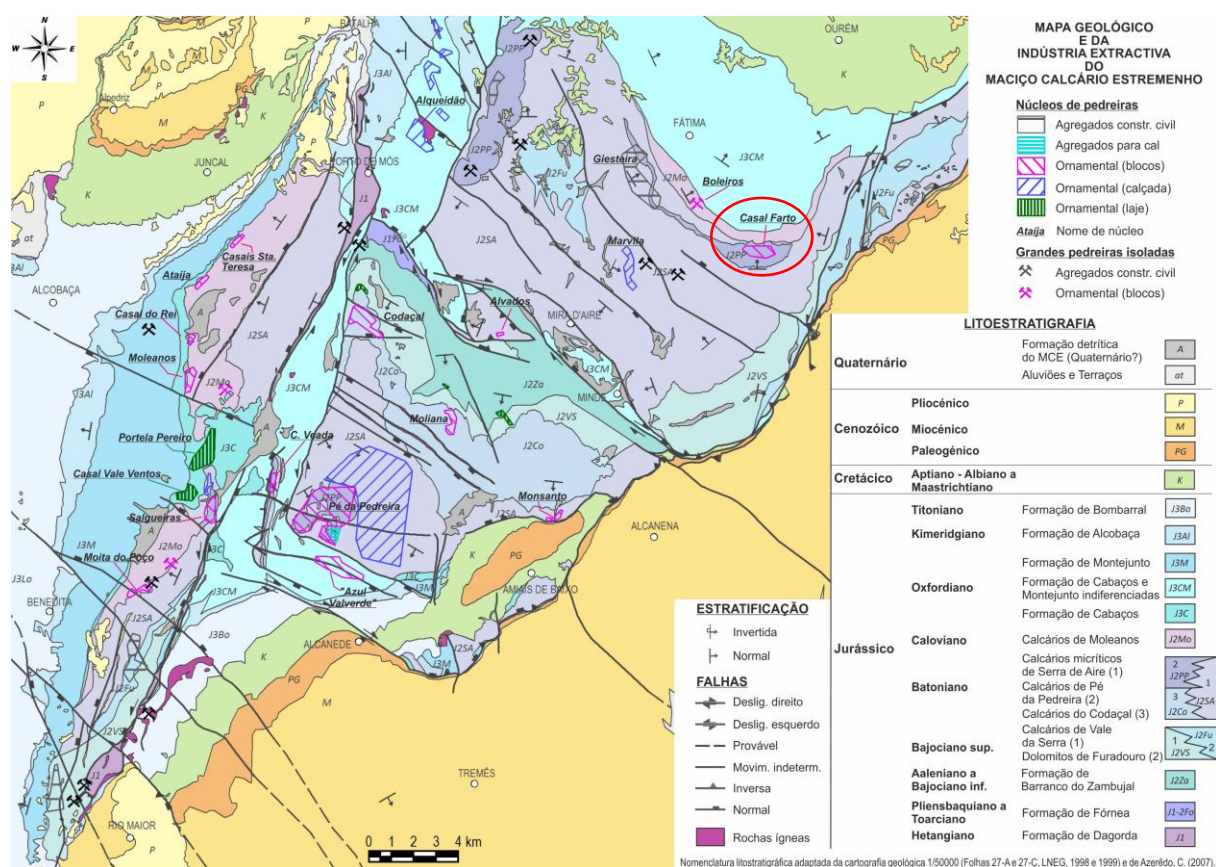
A Formação de Serra de Aire assinala a passagem de níveis dolomíticos maciços a calcários micríticos e dolomicríticos e abrange praticamente todo o Batoniano. Com cerca de 350-400 m de espessura é constituída por calcários lagunares e perimareais (micríticos *mudstone* a *wackstone*, com componentes bioclásticas e pelóidicas), gerados em condições protegidas *ante*-barreira, com fácies predominantemente micríticas ocorrendo de diversos modos ao longo de toda a sequência geológica. É possível diferenciar três conjuntos sedimentares: os primeiros 50 m correspondem a sequências cíclicas de calcários, calcários dolomíticos micríticos, dolomicrites laminares, bem como um conteúdo fóssilífero bastante rico e pegadas de dinossauros. O segundo conjunto com cerca de 150 m de espessura, é constituído por calcários micríticos compactos fenestrados ou oncolíticos de cores claras. As camadas apresentam geralmente espessura média a grande (40-50 cm a métricas) bem como variadas ocorrências de micro e macro-fósseis podendo apresentar alguma bioturbação. Existem ainda intercalações de calcários oolíticos/bioclásticos/calciclásticos geralmente esbranquiçados, bem como ocorrências de leitos conglomeráticos com clastos escuros. O último conjunto (>150) é dominado por litofácies lagunares com aparecimento de calcários micríticos fóssilíferos com oncóides e nódulos “algais” com alguns grãos e laivos ferruginosos (Azerêdo, 2007).

A Formação de Santo António-Candeeiros (Batoniano inferior) é de idade semelhante à da anteriormente descrita. A sucessão estratigráfica é espessa (>500 m) e constituída por calcários oolíticos e bioclásticos com estratificação oblíqua, calcários intra/lito/bioclásticos maciços ou gradados, calcários intrapelóidicos e biostromas de coraliários e algas, constituindo corpos arenosos, onde se reconhecem alguns ciclotemas subtidais e sedimentos episódicos descontínuos. Devido às diferentes litofácies encontradas e descritas, a formação divide-se em 3 membros: Membro do Codaçal com espessuras que atingem os 70-80 m, constituído por calcários bioclásticos e oobioclásticos com alguma componente dolomítica; Membro de Pé da Pedreira, de espessura variável que pode ultrapassar os 150 m, constituído por calcários (oo/bio/intra/pelsparites “*grainstone*” a “*rudstone*”, raramente “*pack-grainstones*”, em camadas com espessuras métricas, mas com algumas intercalações menos possantes de biopelintramicrites “*packstone*” (**parte integrante deste membro são os calcários oolíticos de Fátima na zona de Casal Farto**); por último, o Membro de Moleanos contacta geralmente por falha com a Fm. de Serra de Aire, e é caracterizado por calcários de idade caloviana nomeadamente calcários clásticos de cor branca ou creme, com intercalações de calcários muito fóssilíferos e de calcários pelmicríticos com bioturbação, “filamentos” e amonóides (Azerêdo, 2007).

## II.3. Prospeção no Maciço Calcário Estremenho

O MCE foi alvo de vários estudos no que respeita ao seu conteúdo em recursos naturais nomeadamente calcários para fins ornamentais e industriais. Este conhecimento é fruto, em grande parte, da indústria extrativa que nele opera. Grande parte destes recursos, senão a sua maioria, destinam-se às indústrias química e siderúrgica, como é o caso de dolomitos e calcários dolomíticos na Serra dos Candeeiros e na Serra de Aire, mas também podem ser usados na construção civil, com a exploração de agregados. Os calcários explorados para fins ornamentais são explorados em forma de blocos, calçada e laje. A exploração de blocos é a mais importante e é a de maior valor económico, existindo um alargado número de núcleos de exploração (Carvalho et al., 2011). Os principais localizam-se no Planalto de Santo António, nomeadamente o núcleo de Pé da Pedreira e o núcleo do Codaçal. Outros núcleos de grande importância em termos de volume de produção são os núcleos de Moleanos e de Casal Farto; neste último explora-se a rocha objeto do presente trabalho.

Todos os núcleos referidos exploram calcários do Jurássico médio, extraíndo blocos de grandes dimensões (talhadas) as quais são esquadrejadas no local originando sub-blocos de forma paralelepípedica com dimensões médias de 2,8 x 1,8 x 1,5 m. Durante o processo de transformação, os blocos são serrados “a favor” ou “contra”, isto é, paralelamente à estratificação ou perpendicularmente a esta. Tendo em conta as diferenças litológicas nos calcários bem como a orientação do corte, são produzidas diferentes variedades de calcário ornamental em que cada uma tem um aspeto estético e designação comercial distintas (Carvalho, 2013).



### **III. Rocha Ornamental**

### III.1. Algumas considerações sobre rochas ornamentais

O termo rochas ornamentais não é consensual, havendo outras designações análogas tais como Pedras Dimensionais e Pedras Naturais. A designação Pedras Dimensionais é um decalque de *dimension stones*, a primeira denominação atribuída a estes recursos por Bowles & Coons, 1933 e por Bowles, 1939, para a sua distinção de outra tipologia de rochas utilizadas como materiais de construção e agregados. Nas rochas que podem ser designadas por este termo, as especificações de forma e tamanho dos blocos finais é de importância capital, pois estes serão integrados com funções estruturais na construção de edifícios. O termo Pedras Naturais, *Natural Stones* em inglês, surgiu mais recentemente em associação com países de origem latina, pretendendo esta designação valorizar o facto de se tratar de um “produto natural” com valor estético, e é a mais utilizada atualmente no setor empresarial (Carvalho, 2013). Na realidade, a pedra tem funções essencialmente decorativas, tendo perdido as funções estruturais para outros materiais como o tijolo, betão e cimento, sendo as suas propriedades estruturais utilizadas apenas de modo secundário.

Assim sendo, as rochas ornamentais podem ser definidas como **matéria-prima de origem mineral utilizada como material de construção com funções essencialmente decorativas e cujos processos de transformação não conduzem ao desarranjo da sua estrutura interna** (Carvalho, 2007; Carvalho *et al.*, 2008).

É comum a distinção comercial de quatro grupos de rochas ornamentais, nomeadamente os mármore e calcários, os granitos, e outras, sendo neste último grupo enquadrados os xistos, os quartzitos, e os arenitos (Carvalho *et al.*, 2011).

Portugal, juntamente com países como Itália, Espanha, Grécia, França, China, Índia e Turquia (os mais importantes), merecem um especial destaque no que respeita à sua contribuição para a produção mundial de rocha ornamental. Em Portugal, a indústria de rochas ornamentais constitui um dos setores de importância acrescida, de entre os que têm por base atividades de índole extrativa. As rochas ornamentais portuguesas, dotadas de excelentes qualidades naturais, oferecem-nos autênticas obras de arte e que são admiradas em vários pontos do mundo, tendo distintas aplicações que vão desde residências a grandes edifícios urbanos, catedrais entre outros monumentos.

As rochas calcárias, correspondem a um dos maiores grupos de rochas sedimentares constituídas usadas como rocha ornamental. A sua génese é variada: podem possuir origem bioquímica, resultarem de precipitação química, ou ainda conterem componente siliciclástica. Apresentam-se geralmente sob a forma de massas microcristalinas compactas com tom esbranquiçado, ou coloração diversificada, como amarelo, rosado, verde e azul, dada por constituintes menores. Estes incluem a sílica, fosfatos, argilas, óxidos de ferro e compostos orgânicos. As suas características principais compreendem geralmente uma granularidade fina, textura compacta, estruturas estratificadas e têm a particularidade de se dissolverem facilmente em meio ácido.

As rochas sedimentares carbonatadas estão presentes em alguns contextos geológicos particulares, por exemplo em extensas plataformas carbonatadas formadas principalmente durante o Jurássico e Cretácico; a variabilidade das suas características depende das circunstâncias exatas em que se formaram, por exemplo, a profundidade de deposição e maior ou menor calibração dos grãos por ondas e correntes.

Como já foi referido, a exploração de rocha ornamental calcária está bem representada na indústria extrativa que perdura, principalmente no Maciço Calcário Estremenho. Embora exista uma grande variedade de designações comerciais para os calcários ornamentais do Maciço Calcário



Estremenho, as mais importantes e comercialmente mais reconhecidas são 8: Moca Creme, Relvinha, Semi-Rijo, Vidraço de Moleanos, Vidraço de Ataija, Azul de Valverde, Brecha de Santo António e Alpinina (figura III.1).

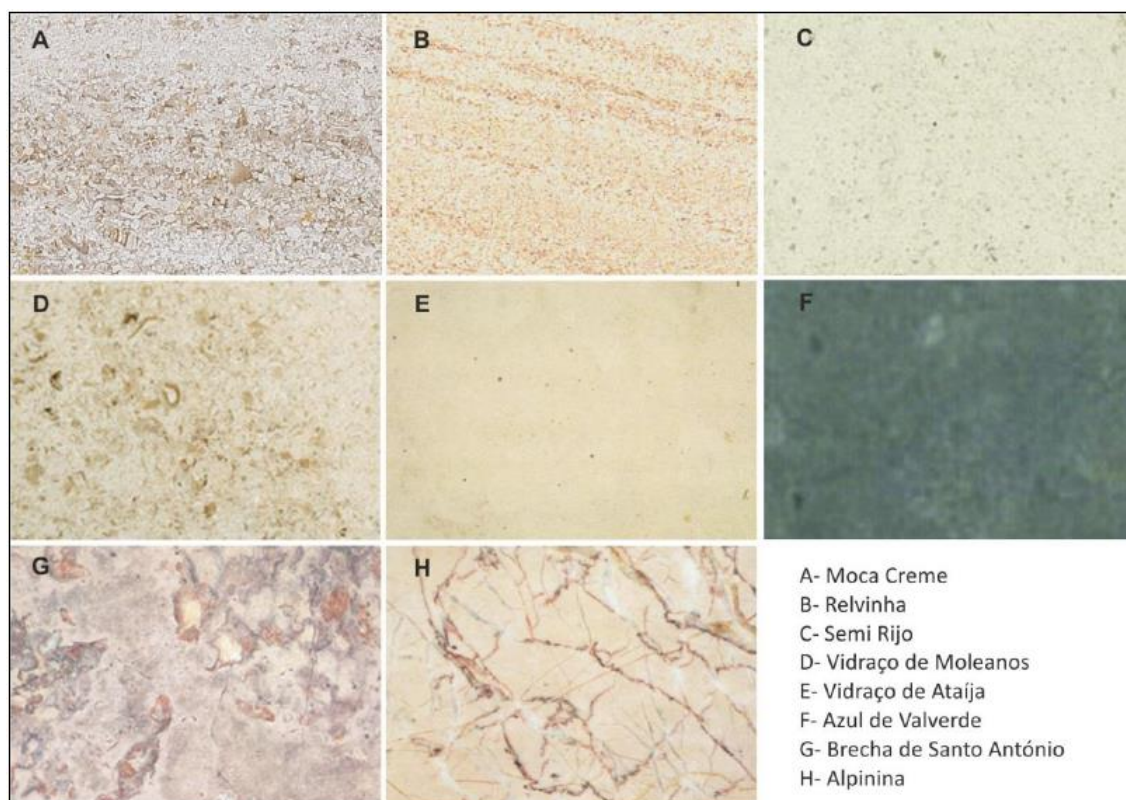


Figura 0.1 – Principais variedades de calcário ornamental exploradas no Maciço Calcário Estremenho (retirado de Carvalho et. al, 2011).

Cada uma destas variedades de calcário ornamental têm características específicas que as tornam produtos únicos. É no aspeto singular que cada rocha apresenta que se deve focalizar o trabalho de a dar a conhecer e tentar integrar no mercado, o que inclui reunir todo o conjunto de características físico-químico-mecânicas e visuais que a individualizam e possibilitam que seja considerada uma rocha ornamental com valor comercial associado.

## III.2. Importância das propriedades da rocha

A procura de rochas ornamentais em cada momento é influenciada por aspetos ligados à sua aplicação e tradição, em que se valoriza a não repetibilidade das cores, formas ou dimensões. Neste contexto, o grau de aceitação de determinada rocha ornamental está dependente da arte de trabalhar a pedra, natureza geológica, características físico-mecânicas, aparência estética, composição química e mineralógica e, ainda, factores tecnológicos e económicos (Chatterjee, 2009).

As propriedades físico-mecânicas mais valorizadas na indústria da pedra ornamental compreendem: resistência mecânica à compressão, resistência mecânica à flexão, resistência ao desgaste, resistência ao choque, coeficiente de dilatação térmica e resistência ao gelo, sendo necessário que os valores obtidos em cada ensaio efetuado, se concentrem numa gama de valores que se encontram tabelados. Outras características bastante importantes e que refletem propriedades secundárias (influenciando outros aspetos) correspondem à porosidade, absorção capilar, permeabilidade e ainda a influência de soluções aquosas na alterabilidade química dos constituintes da rocha, que poderão afetar o seu aspeto original. Estas características são importantes quanto a possíveis processos de tratamento da rocha que envolvam fluidos. Existe um outro conjunto de propriedades de índole visual de extrema importância para o cliente de uma determinada pedra ornamental que compreendem o aspeto estético, a cor, padrões de textura e a superfície de acabamento.

Segundo Chatterjee, 2009, as propriedades e factores que mais sobressaem e cativam o cliente ao adquirir determinada rocha ornamental, estão integradas num grupo denominado de “factores psicológicos”, sendo sobre alguns pontos principais desta temática que se debruçarão parágrafos seguintes.

Toda a rocha ornamental é utilizada na sua forma natural e tem valor porque transmite uma decoração/ornamentação a edifícios e estruturas, do mesmo modo que as peças de joalharia decoram o ser humano. Contudo, existe um conjunto de propriedades comuns que definem uma avaliação da rocha ornamental. Dentre elas pode-se enunciar a cor e o nome comercial. A cor poderá ser traduzida em três componentes que melhor ilustram e enaltecem esta propriedade, sendo elas o tom, brilho e grau de saturação, que no seu conjunto afetam a percepção psicológica da cor de diferentes modos. Normalmente, ao nome comercial da rocha está associado o nome da localidade ou da formação geológica de onde foi explorada. É o caso do Creme de Fátima, explorado na região de Fátima, ou do Azul de Moleanos, explorado na formação geológica de Moleanos (na realidade corresponde ao Membro de Moleanos). Estas designações poderão influenciar a escolha do comprador por reconhecer as denominações de rochas tradicionalmente utilizadas na indústria, influência esta que poderá ser mais importante do que propriamente as características físico-mecânicas.

O último factor e não menos importante está relacionado com a publicidade que envolve e transmite ao consumidor maior interesse por um determinado produto. Normalmente, os produtos têm de ser processados de acordo com a sua disponibilidade em tamanho, forma e cor, e não segundo os interesses do consumidor, e é nestas circunstâncias que as campanhas de marketing têm um papel importante para demonstrar que os produtos novos, que são explorados atualmente, são tão adequados e de valor idêntico ou mesmo superior ao dos produtos com que o consumidor já se encontra familiarizado.

Posto isto, é possível afirmar que cada pedra ornamental é uma matéria prima única, embora se observem muitas semelhanças ao nível da cor e dos aspetos texturais. A rentabilização sustentável e económica de uma exploração, reduzindo os desperdícios em matéria prima, leva à necessidade de cativar o consumidor para um produto que seja pouco ou nada reconhecido no mercado.



### III.3. Importância económica

Ao longo dos últimos anos, a importância do setor das rochas ornamentais tem vindo a crescer, devido ao aumento da procura deste recurso para utilização em diversos contextos. A sua exploração hoje em dia constitui uma das atividades que contribui para o crescimento económico de Portugal.

O mercado de pedra ornamental cresceu exponencialmente durante os anos 70 e 80, paralelamente aos avanços e melhoramentos nas técnicas, economicamente viáveis, de corte e transformação de grandes blocos de pedra em talhadas de menor dimensão, levando à sua introdução em fachadas de edifícios e monumentos culturais, retomando uma grande tendência arquitetónica e estética virada para a utilização de matérias naturais.

As rochas ornamentais apresentam valor económico elevado que cada vez mais se aproxima do valor atribuído aos chamados recursos minerais metálicos, tal como estes, comercializáveis a nível internacional, sendo ainda considerados um recurso escasso com condições geológicas de ocorrência muito constrangidas.

#### **Produção**

A nível global, a produção de rocha natural tem vindo a crescer nos últimos anos, estando cada vez mais países associados aos processos de produção. Os que mais contribuem para este setor são Itália, Espanha e Portugal no lado da Europa, China e Índia no lado Asiático. Segundo Montani, 2015 em “XXVI Report marble and stones in the world 2014”, a extração internacional de rochas nos últimos 20 anos quase quadruplicou e mostra uma tendência duradoura de crescimento. Estes dados documentam um crescimento de 14% por ano, em que os principais contribuintes para este crescimento são os países asiáticos referidos.

Na Europa, até ao ano de 2000 (segundo dados europeus referentes às rochas ornamentais), o setor da rocha ornamental era constituído por cerca de 60 mil pequenas e médias empresas que representavam 500 mil postos de trabalho direto e movimentavam 20 biliões de euros por ano (Carvalho, 2013). Em Portugal a produção de rochas ornamentais no ano de 2015 foi de 3.3 milhões de toneladas, correspondentes a um valor de 163 milhões de euros, resultantes da atividade de 334 pedreiras, que empregam diretamente 2672 trabalhadores (DGEG, 2016). Na figura III.2, é possível notar um ciclo de tendência com crescimento linear do nível da produção e do valor económico das rochas ornamentais, mesmo tendo em conta algumas quebras acentuadas. Apesar do aumento da produção nacional, o valor dessa produção tem um comportamento inverso entre 2013 e 2015, possivelmente devido à “crise do mármore” com redução da quota de mercado e quebra dos preços praticados. É ainda possível que a entrada de novos produtores no mercado internacional, como é o caso da China e Índia, que praticam preços mais atrativos poderá ter ajudado o decréscimo do valor comercial em Portugal, sendo necessário apostar na conquista de novos mercados, promover de modo mais eficaz a pedra nacional e, principalmente, levar à consciencialização das empresas de que é necessário reorganizarem-se, profissionalizarem a sua gestão, cooperarem entre si e tornarem-se mais competitivas no mercado internacional. Outro aspeto de grande importância, tal como acontece no presente trabalho, é a associação das empresas às universidades em projetos que visem um crescimento de conhecimento, profissional e económico.

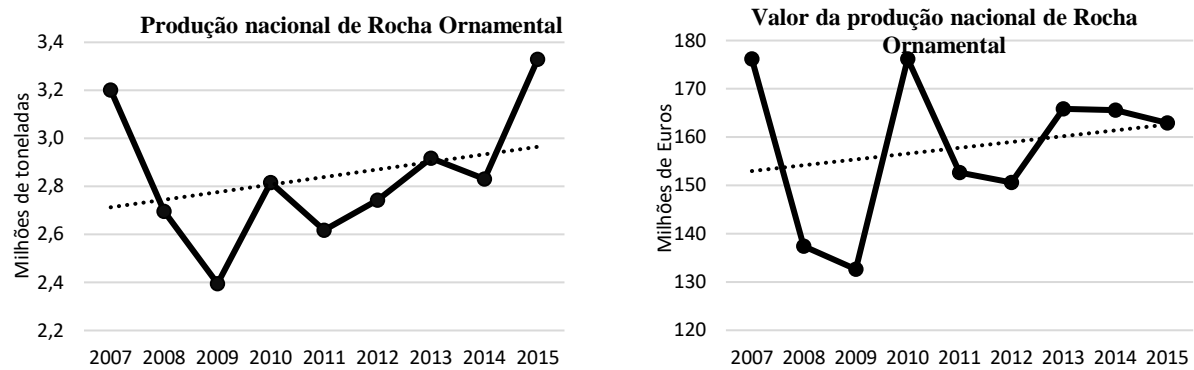


Figura 0.2 - Produção e valores de produção de Rocha Ornamental (mármore e calcários) em Portugal (dados retirados do DGEG).

Tal como acontece na indústria de minerais metálicos, as rochas ornamentais são um recurso geológico escasso. São raros os investimentos encaminhados no sentido de estudar o modo de ocorrência, mas têm-se realizados avanços quanto à otimização da exploração aplicando-se tecnologias mais recentes e avançadas de desmonte. Mesmo na ausência do conhecimento certo quanto aos volumes de rocha disponíveis, os avanços das explorações fazem-se de acordo com a área territorial concedida a cada exploração (Carvalho, 2013).

## **IV. Núcleo extrativo de Casal Farto**

O calcário ornamental em estudo ocorre no núcleo de Casal Farto (figura IV.1), mais precisamente na pedreira Casal Farto nº3 com o número de cadastro 6762, explorado pela empresa Filstone Natural e que ocupa uma área de afloramento relativamente extensa (aproximadamente 20 hectares), onde nos últimos 10 anos a exploração tem sido intensa. Na zona de exploração os blocos são retirados em bancadas com cerca de 10 m de altura, com auxílio de cabos diamantados, e posteriormente cortados em blocos de menores dimensões, com medidas médias de 2,8 x 1,8 x 1,5 m.

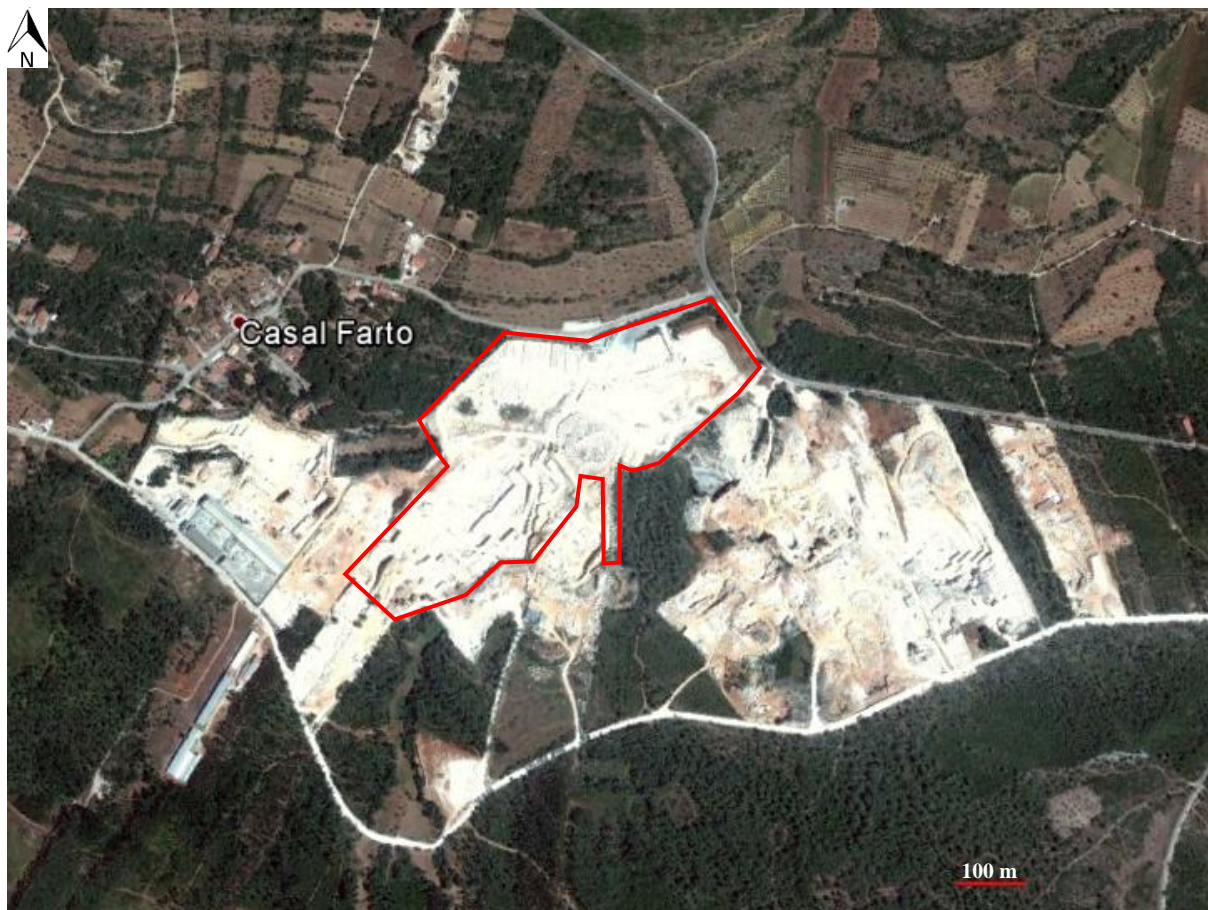


Figura IV.1 – Fotografia aérea representativa do núcleo exploratório de Casal Farto. A vermelho está delimitada a zona exploratória licenciada (segundo estudo de impacte ambiental pela Visa Consultores, Setembro 2016) concessionada à Filstone (imagem retirada do Google Earth).

O calcário da formação geológica explorada tem tonalidade azulada/acinzentada e creme, em que a coloração creme ocorre nas zonas mais superficiais e na proximidade a zonas mais fraturadas, desenvolvendo-se e intensificando-se a cor azul/acinzentada com o aumento da profundidade. A tonalidade azulada/acinzentada passando a creme em direção a N, podendo ser explicado pelo facto da existência de uma falha com direção aproximada E-W que se pode observar na projeção da figura 4.3. É possível a observação de zonas de fratura sub-paralelas à estratificação, correspondendo a *wispy seams*, preenchidas essencialmente por materiais enegrecidos insolúveis, hospedadas em rocha de tonalidades mais claras, que se estende para um e outro lado da *wispy seam* em espessuras centi- a decimétricas. O mesmo acontece noutras regiões da rocha, que aparentam ter maior porosidade, verificando-se padrões arredondados de tonalidade creme no seio de rocha homogeneamente azul/acinzentada, transmitindo um aspeto manchado. É de referir que as fraturas sub-paralelas acima

mencionadas correspondem a superfícies estilolíticas resultantes de processos de carga isostática que afetaram a rocha, e por onde circulavam substâncias solúveis e acumulavam insolúveis de coloração escura.

As variações de granularidade são notórias ao nível da pedreira, devendo-se-lhe a variabilidade do padrão ornamental deste tipo litológico. Encontram-se pelo menos três variedades distintas, comercialmente denominadas por “Médio-Fino”, “Médio” e “Médio-Grosso”. A rocha apresenta clastos arredondados, pseudo-oolíticos, com tonalidades que variam entre o negro e o cinzento/azulado, grãos bioclásticos com alguma recristalização associada, e calcite microcristalina nos interstícios entre grãos. A variedade ornamental tradicionalmente explorada no núcleo de Casal Farto é comercializada sob a designação de Creme de Fátima, com variedades grosseiras a finas, obtida por corte paralelo às laminações sedimentares. A variedade de coloração escura, mais conhecida por Celestial ou Azul Celestial, não é tão facilmente comercializável, pelo facto da sua cor não ser estável quando aplicada em edifícios (figura IV.2).

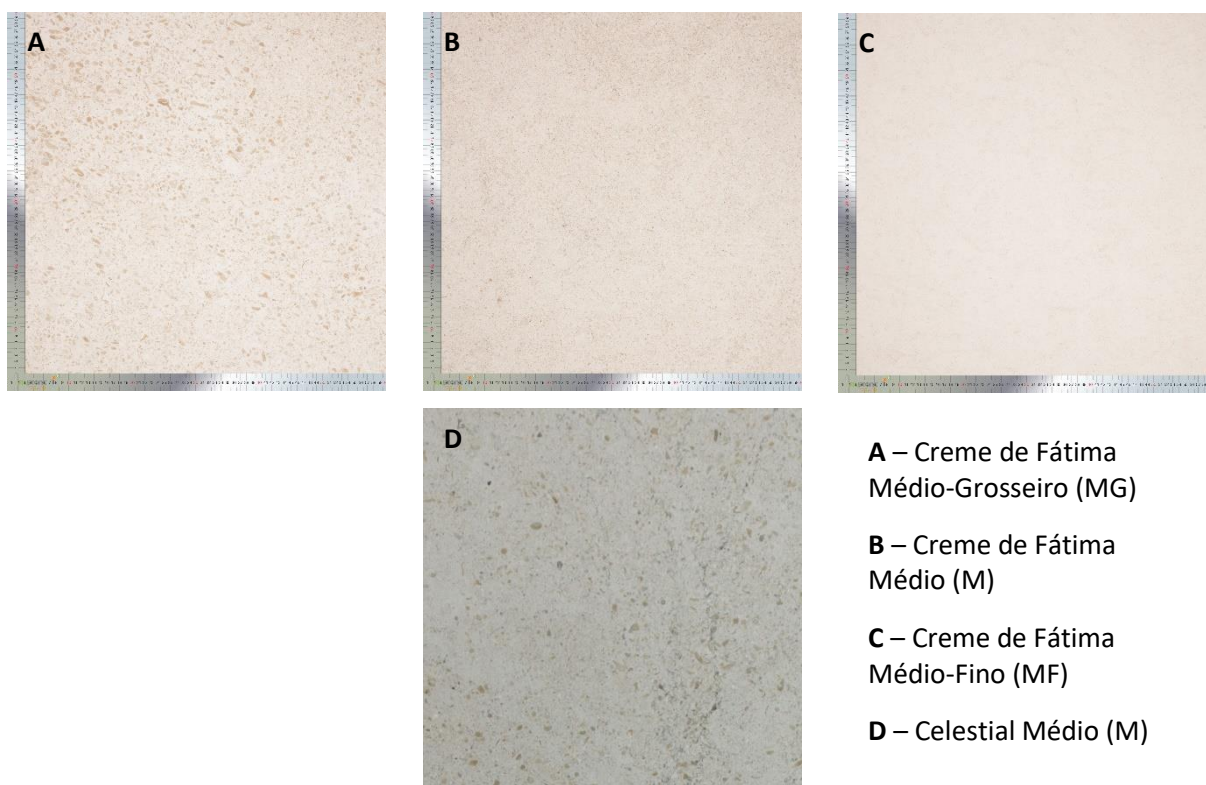


Figura IV.2 – Variedades ornamentais exploradas pela Filstone no núcleo de Casal Farto.

Na pedreira, as bancadas têm direção E-W com pendores na ordem dos 15° a 20° para norte, e conforme demonstrado na cartografia geológica 1/50000, a espessura desta unidade em Casal Farto será superior a 75 m (Carvalho, 2013). A zona mais superficial da pedreira está bastante carsificada, com algumas zonas onde as cavernas se desenvolvem no sentido de maiores profundidades. Relativamente à fraturação, a região é afetada por fraturas sub-verticais com direções variáveis, aparecendo 4 conjuntos com direções distintas separadas do seguinte modo:



Apesar do extenso padrão de fraturação, a zona em exploração encontra-se afetada por um conjunto mais reduzido de fraturas como se pode observar na figura IV.3. Cada família de fraturas é constituída por grupos de espaçamento interno de cerca de 1 m, que se encontram separadas por espaços sem fraturas com cerca de 5 m podendo apresentar espaçamentos superiores.

Tabela IV.1 - Padrão de fraturação cartografado na área concessionada pela Filstone Natural.

Conjunto/Grupo	Direção
1	N30°W – N35°W
2	N38°W – N41°W
3	N44°W – N50°W
4	N60°W – N62°W

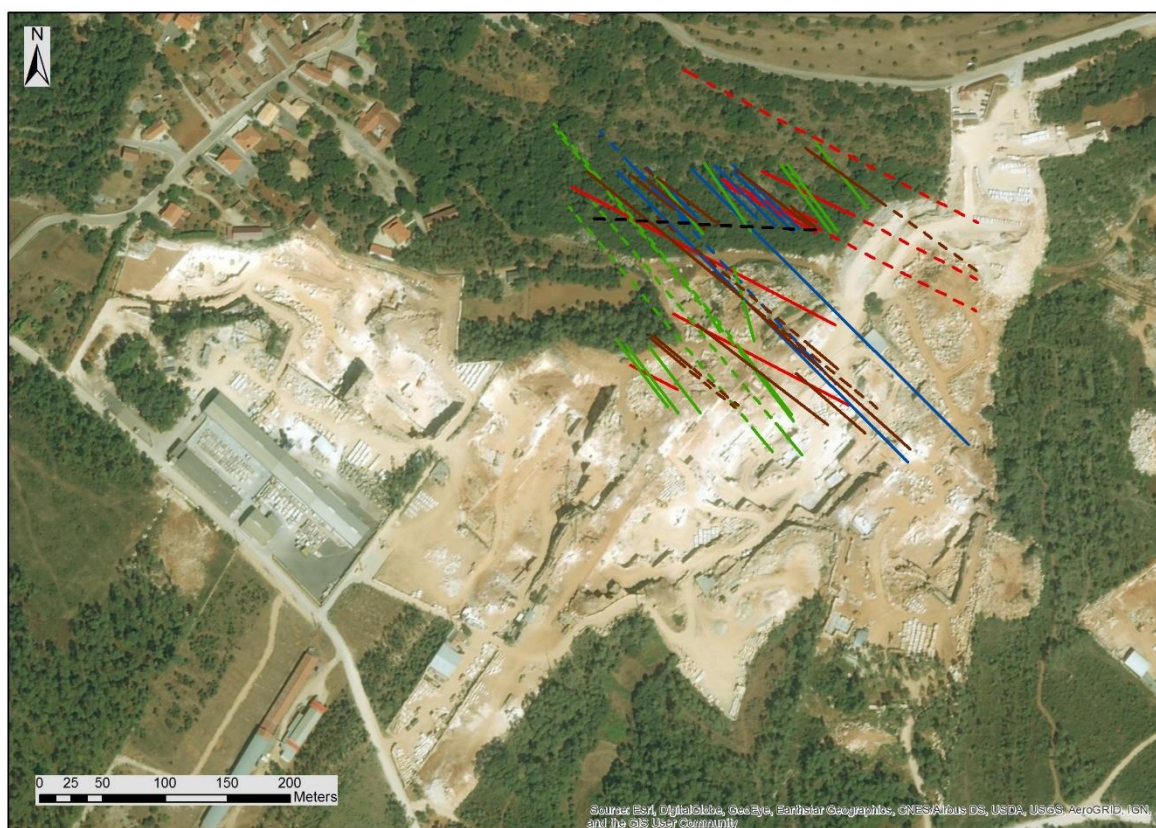


Figura IV.3 – Projeção do padrão de fraturação na pedreira da Filstone, bem como a falha assinalada a preto.

## **V. Síntese Petrográfica**

Devido ao facto de se tratar de rocha ornamental, é necessário a aplicação de normas, sendo elas a **EN 12407:2007** referente a métodos de ensaio para pedra natural, **EN 12440:2007** referente a critérios de denominação para pedra ornamental e, **EN 12670:2003** referente à descrição petrográfica.

As propriedades fundamentais para a descrição de rochas carbonatadas incluem textura, tipo de grãos, composição mineralógica e estruturas sedimentares. A textura é definida pelo tamanho, forma e arranjo dos grãos numa rocha sedimentar, enquanto que a composição mineralógica é classificada quanto à presença de elementos carbonatados com ou sem esqueleto, bem como outros constituintes siliciclásticos. Os constituintes com esqueleto incluem todos os fragmentos calcários de plantas e animais tais como moluscos, corais, braquiópodes entre outros, ao passo que os constituintes sem esqueleto correspondem a oóides, pisóides, pelóides e clastos provenientes da meteorização de formações rochosas envolventes. As estruturas sedimentares correspondem a disposições dos sedimentos como é o caso da estratificação cruzada, “ripple marks”, entre outros (Ahr, 2008).

Os carbonatos formam-se maioritariamente em ambientes marinhos, tanto profundos como costeiros (carbonatos perimareais e recifais), em ambientes continentais áridos quentes, como é o caso de bacias evaporíticas, e em ambientes lacustres (Tucker & Wright, 1990).

As rochas carbonatadas formadas em ambientes marinhos pouco profundos são constituídas por partículas biológicas, tendo estas sofrido processos de transporte mecânico e deposição. A maioria dos grãos carbonatados são gerados em ambientes marinhos onde as ondas e correntes fazem uma seleção primária dos fragmentos em função da energia do meio. Durante a diagénese dos sedimentos ocorre uma série de processos que modificam as suas características originais. Esses processos compreendem a compactação, cimentação, dissolução sob pressão e recristalização. Durante a compactação ocorre redução de volume devido à pressão exercida pelos sedimentos sobrejacentes, levando à redução dos espaços vazios (porosidade), expulsão de líquidos intersticiais, e aumento das superfícies de contato entre os grãos constituintes. Subsequentemente, durante a cimentação, dá-se a precipitação de minerais nos interstícios do sedimento funcionando como cimento, provocando a diminuição da porosidade primária. Poderão ainda existir processos de dissolução sob pressão litostática, que conduzem a uma compactação da rocha e a possíveis perdas de volume.

A análise das amostras foi efetuada em várias fases. Uma primeira fase de observação e descrição de aspetos macro e mesoscópicos, e uma segunda fase referente à análise através de microscópio ótico das amostras que demonstraram conter inicialmente aspetos mais relevantes.

A primeira fase corresponde à observação e descrição de todas as amostras à escala macro e mesoscópica, tendo sido possível diferenciá-las por granularidade e por porosidade aparente. A observação baseou-se na heterogeneidade e dimensão dos grãos constituintes, elementos figurados carbonatados e aspetos relevantes acerca de maior ou menor porosidade aparente e em que situações se constata tal fato. É ainda importante realçar que as amostras pertencem a um único bloco de rocha e são aparentemente bastante idênticas.

Foram inicialmente definidos três diferentes grupos: G1 corresponde a amostras de maior granularidade, G2 a amostras de granularidade intermédia e G3 a amostras de granularidade mais fina. Cada um destes grupos foi subdividido em dois, consoante a sua maior ou menor porosidade, como é demonstrado pela seguinte tabela:



Tabela V.1 - Separação das amostras por granularidades.

	<b>Granularidade</b>		
<b>+ Poroso</b>	G1	G2	G3
<b>- Poroso</b>			

Quanto à granularidade, é possível observar que, no geral, as amostras são bastante homogêneas, mas com uma análise cuidada notam-se ligeiros contrastes no tamanho e forma dos grãos revelando alguma heterogeneidade. A maioria destes grãos são elementos figurados carbonatados de forma arredondada e alongada nomeadamente bioclastos e foraminíferos, com coloração que pode variar entre creme e cinzento/azulado e, em alguns casos, a região central dos grãos tende a ser mais macrocristalina, diminuindo para a periferia. Os clastos contactam entre si, suportando-se uns aos outros e entre os espaços vazios está presente cimento microcristalino de natureza carbonatada. Em algumas amostras observam-se superfícies estilolíticas com grandes concentrações de óxidos, sulfuretos e um material escuro interpretado como matéria orgânica, possivelmente hidrocarbonetos muito oxidados do tipo betume, em concordância aliás com relatos (corroborados por observações em peças expostas na Filstone) de exsudações oleosas na rocha depois de cortada. Estas superfícies estilolíticas são resultado da dissolução de um grande volume de rocha tendo os constituintes solúveis, nomeadamente carbonatos, sido exportados e os constituintes insolúveis (óxidos, sulfuretos e matéria orgânica) acumulado nestas regiões (figura V.1). É possível detetar porosidade quando se observam amostras de mão à lupa binocular, tendo-se identificado cavidades em zonas inter- e intra-granulares com crescimentos botroidais, indicando cimentação incompleta e confirmando que estes espaços vazios correspondem a poros e não a arrancamentos ocorridos durante o processo de corte da rocha.

Segundo Velez 2017, através de comunicação oral, em análises efetuadas ao calcário de cor azulada/acinzentada e creme segundo o processo de Loss On Ignition method (LOI), onde se utilizou 1g de cada amostra, submetendo-as a 500 °C por um período de 2h, obteve-se entre 0,27% - 0,23% de matéria orgânica para a amostra creme e 0,53% para a amostra azulada/acinzentada. Estes resultados demonstram que as rochas com tonalidades mais escuras aparentam conter mais matéria orgânica, no entanto, não é possível afirmar com certeza qual é esse valor.

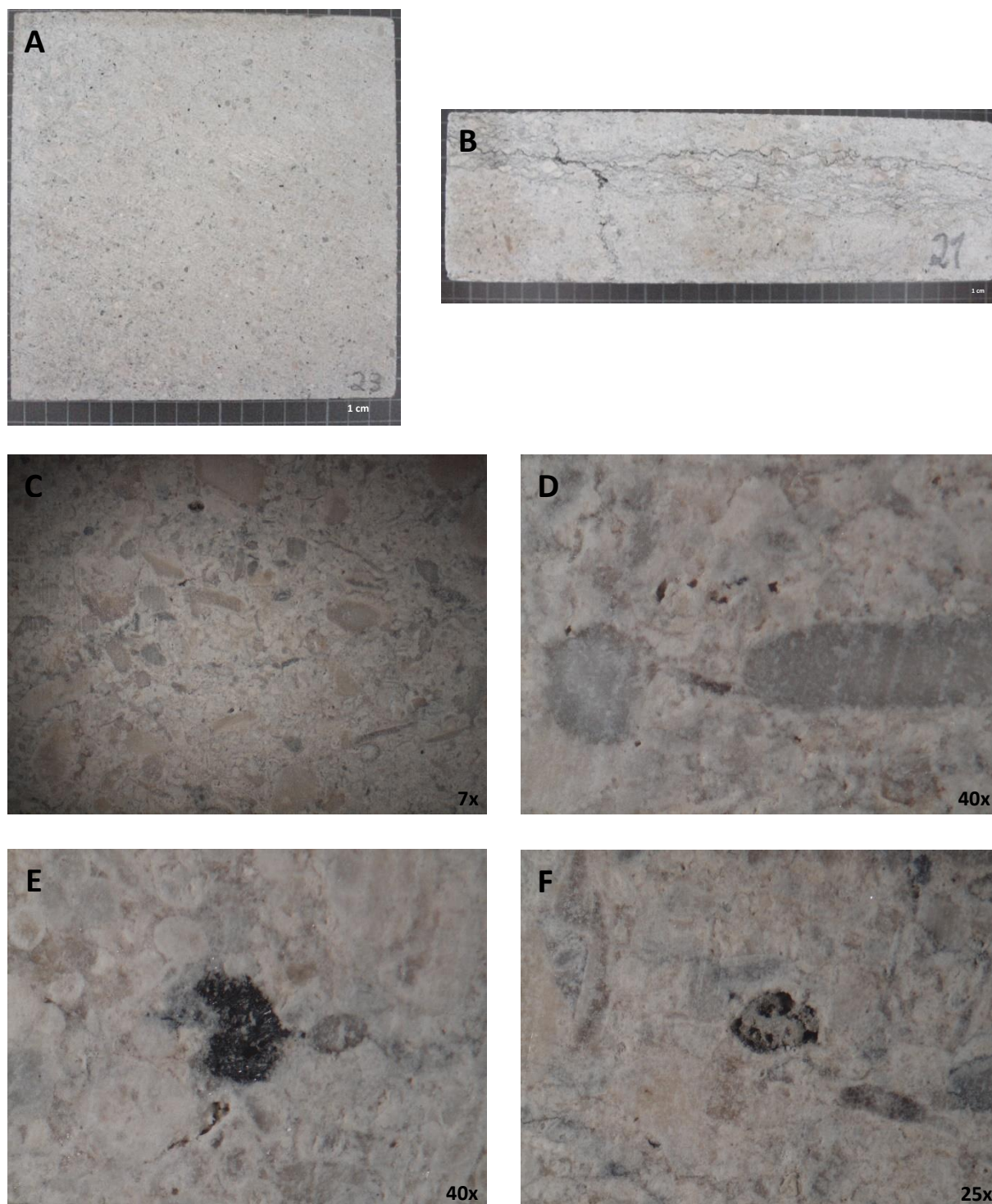


Figura V.1 – **A** – representação do aspeto geral do calcário “azul” na amostra A23; **B** – Superfície estilolítica sub-paralela à estratificação na amostra A21; **C** –representação do aspeto em maior detalhe do calcário “azul” na amostra A4; **D** – Exemplo de dois clastos de cor azincentada/azulada na amostra A23; **E** – grão de natureza orgânica de cor negra presente na amostra A23; **F** – representação do aspeto da porosidade em um clasto que continha possível matéria orgânica (observa-se em profundidade que existem matérias de cor escura possivelmente de composição orgânica) da amostra A23.

De modo a facilitar uma descrição mais detalhada e aprofundada, recorreu-se a uma abordagem microscópica através da caracterização de lâminas delgadas e polidas.

Os grãos constituintes da rocha são semiesféricos a alongados, sendo possível observar estruturas internas bem preservadas entre outros mais recristalizados, bem como a presença de fragmentos bioclásticos. O contacto entre os grãos é pontual a alongado com alguma interpenetração de grãos. Nos interstícios entre eles verifica-se a existência de cimento carbonatado micro a microcristalino. Nas regiões envolventes às superfícies estilolíticas, os grãos estão bastante interpenetrados, sendo por vezes difícil de individualiza-los. A presença de constituintes insolúveis de cor acastanhada/alaranjada é evidente bem como grãos de pirite bastante disseminados. Verificou-se que o processo de compactação da rocha não foi muito intenso, mas houve alguma dissolução que está representada por contactos alongados e interpenetração de grãos. É possível que durante esta fase em que a compactação ainda é baixa, tenha havido percolação pervasiva de fluidos pela rocha, entre os quais hidrocarbonetos, permanecendo alguns aglomerados muito disseminados no interior dos grãos. A dissolução resultou da presença e passagem de fluidos subsaturados em  $\text{CaCO}_3$  nos poros da rocha carbonatada levando à dissolução no contacto entre os grãos. Este fenómeno pode consequentemente levar à geração de porosidade secundária e a variações da porosidade inicial da rocha, bem como a modificações acentuadas na permeabilidade (Flügel, 2004). Na fase seguinte deu-se a precipitação do fluido saturado em carbonato no interior dos grãos sob a forma de microcristais de calcite, bem como na formação do cimento nos interstícios entre os grãos, sendo que, este processo de recristalização não foi completo pelo fato de se observar espaços vazios na zona do cimento bem como no interior de alguns grãos.

Nas amostras que contêm superfícies estilolíticas, é possível observar uma concentração significativa de sulfuretos de ferro, nomeadamente pirite, entre outros compostos de coloração mais escura tais como óxidos, hidróxidos e matéria orgânica não tendo sido possível a sua identificação ao microscópio óptico. Como já foi referido, a geração destas superfícies estilolíticas é marcada por forte dissolução sob pressão tendo os componentes insolúveis permanecido concentrados nestas regiões.

De forma geral é possível afirmar que a presente rocha corresponde a um calcarenito bioclástico essencialmente carbonatado, sem presença de matriz, com estratificação cruzada de baixo ângulo. Depositou-se em ambiente marinho de alta energia relativamente próximo da linha de costa, evidenciado pela presença de fragmentos de conchas, e sem qualquer contribuição continental por não se verificar a presença de qualquer componente siliciclástica. Existem diferentes tipos de clastos na rocha que podem ser diferenciados em: clastos arredondados com estrutura interna preservada (microcristalina no núcleo passando a criptocristalina na periferia), aglomerados de cor negra muito disseminados no interior correspondendo a compostos orgânicos; clastos com formas alongadas pertencentes a fragmentos de conchas e coraliários com calcite microcristalina. A granularidade varia de amostra para amostra, sendo esta observação mais facilitada quando comparando os aspetos em lâmina delgada ou polida. A presença de compostos orgânicos no interior dos grãos bem como uma aproximação representada por contactos longos a interpenetrados, sugere uma primeira fase de compactação e dissolução onde se deu a aproximação dos grãos e, a ocorrência de circulação pervasiva de fluidos ricos em hidrocarbonetos, ficando esta passagem marcada pela presença de pequenos aglomerados no interior dos grãos. A rocha sofreu posteriormente maior compactação ocorrendo outro episódio de dissolução, mas muito mais intenso que o anterior, levando à perda de grande volume da rocha e acumulação dos constituintes insolúveis nas superfícies estilolíticas. Estas condutas funcionam essencialmente como acumulação de



compostos insolúveis que já estariam presentes na rocha, e como acessos à circulação de fluidos intersticiais resultado dos materiais dissolvidos durante a compactação.

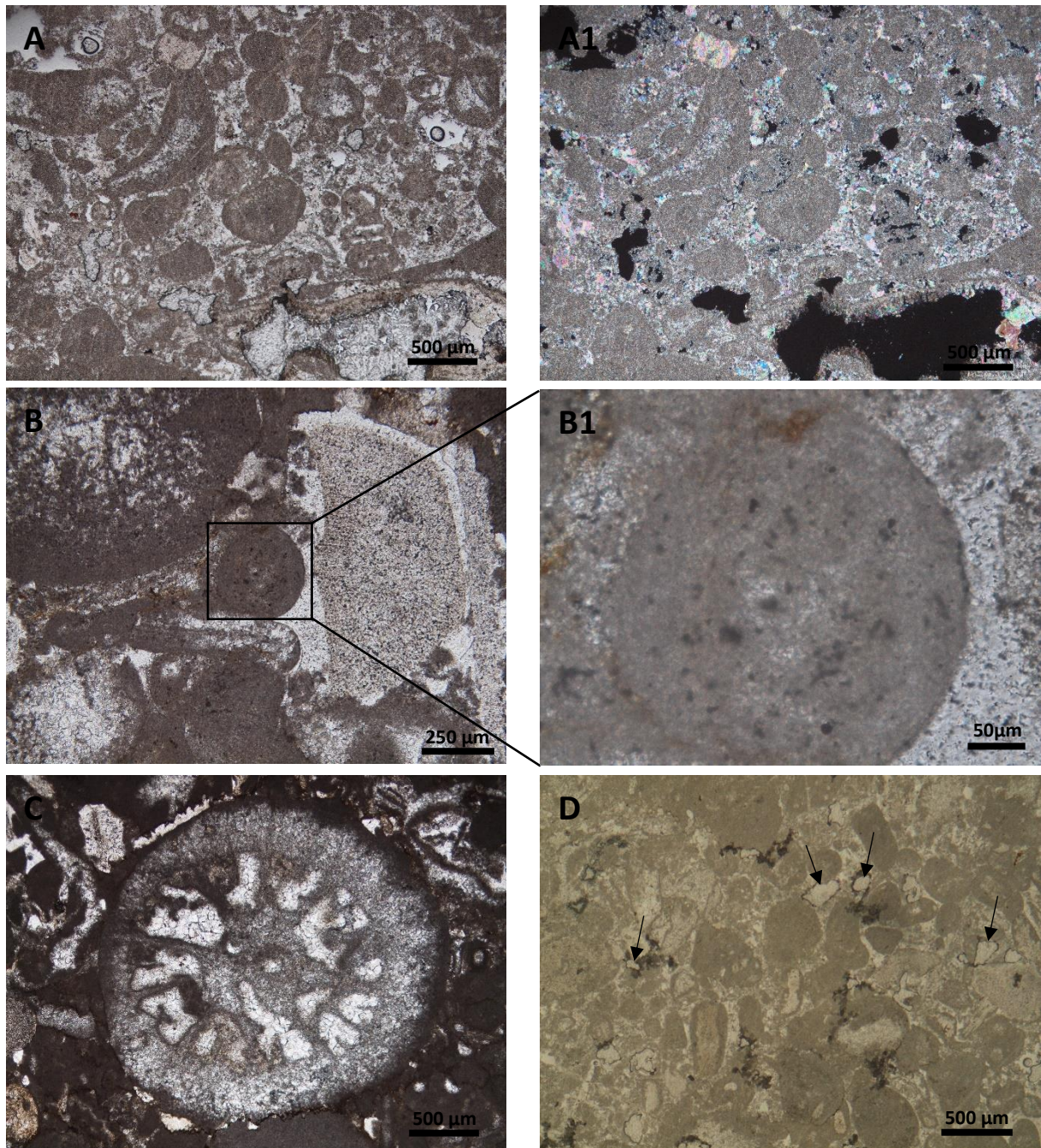


Figura V.2 – **A** – A fotografia pretende demonstrar os aspetos texturais dos elementos figurados carbonatados com calcite microcristalina e cimento carbonatado com cristais esparíticos (**A1** representa a mesma amostra, mas apresenta-se em nicóis cruzados) representados na amostra A17; **B** e **B1** – representação dos possíveis compostos orgânicos de cor escura em pequenos aglomerados muito disseminados no interior dos grãos na amostra A21; **C** – A fotografia consiste em um grão bioclástico no qual ficou preservada a estrutura interna original, representado na amostra A70; **D** – observação em luz transmitida com “vazios” que correspondem a poros maioritariamente em zonas inter-granulares da amostra A72.

## **VI. Metodologias**



O presente capítulo descreve o trabalho prático que foi desenvolvido.

A metodologia adotada consistiu em fazer reagir vários reagentes químicos com capacidades ácidas, oxidantes e mistas, de modo a compreender como é efetuada a interação com a rocha calcária, refletindo possíveis transformações que poderão ocorrer ao nível da cor. O tipo de reagentes foi escolhido tendo em conta os principais processos de meteorização química não antropogénicos que ocorrem nas formações rochosas expostas a estes elementos, como é exemplo a oxidação e a hidrólise. Os ensaios foram pensados de modo a simular os processos naturais, mas a uma velocidade muito superior à que se observa na natureza.

## VI.1. Amostragem

A amostragem foi efetuada em duas fases: na primeira fase foram recolhidas 2 amostras de mão de granularidade muito fina do tipo *mudstone* de cor acastanhada/acinzentada, provenientes de uma camada com cerca de 50 a 70 cm de espessura média colhida no ponto 1 assinalado no mapa da figura VI.1; na segunda fase foi selecionado um bloco de rocha com transição gradual entre os dois tons de cor, creme e “azul”, de granularidade média a fina do tipo *grainstone* e com superfícies estilolíticas sub-paralelas à estratificação, retirado do local assinalado como ponto 2. A partir deste bloco foi cortada uma chapa com 4,5 cm de espessura, a partir da qual foram produzidos cerca de 80 provetes com dimensões de 15 x 15 x 4,5 cm.

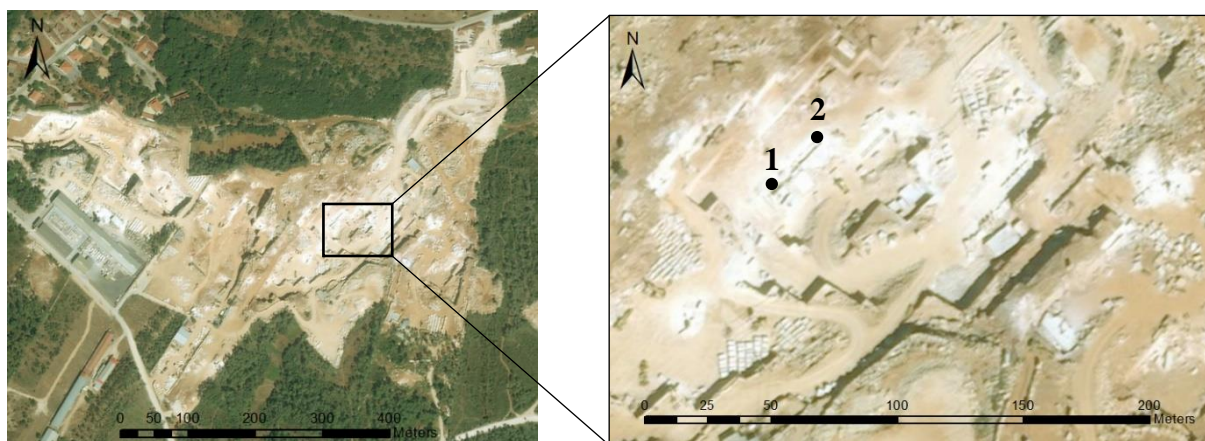


Figura VI.1 - Localização das amostras recolhidas na pedreira.

As amostras recolhidas no ponto 1 destinaram-se à observação e descrição de aspetos petrográficos ao microscópio, por terem uma cor bastante escura e de modo a identificar a origem dessa coloração, enquanto que as amostras obtidas no ponto 2 foram utilizadas nos ensaios com os reagentes químicos e igualmente na manufatura de taliscas, lâminas delgadas e polidas.

Por ser impossível obter provetes com dimensões padronizadas a partir dos já existentes para a realização dos ensaios de porosidade e permeabilidade, recolheram-se blocos soltos provenientes da

escombreira da exploração. O bloco é constituído por bioclastos de granularidade média a fina com alguns de maiores dimensões, mas fortemente homogéneo, do tipo *grainstone* e coloração creme. Para estes ensaios é necessário o seguimento de normas bem como a obtenção de amostras com dimensões e formas padronizadas e aptas para o efeito. É ainda de referir que as fácies de todas as amostras ensaiadas são equivalentes.

## VI.2. Preparação de amostras

Após observação e descrição de todas as amostras, foram seleccionadas algumas para se proceder ao seu corte com recurso a serra diamantada. Para cada amostra foram obtidos 5 fragmentos com as seguintes dimensões:

- 2 fragmentos com 12,5 x 7,5 x 4,5 cm **(1)**
- 1 fragmento com 12,5 x 4,5 x 2 cm **(2)**
- 2 fragmentos com dimensões de talisca **(3)**

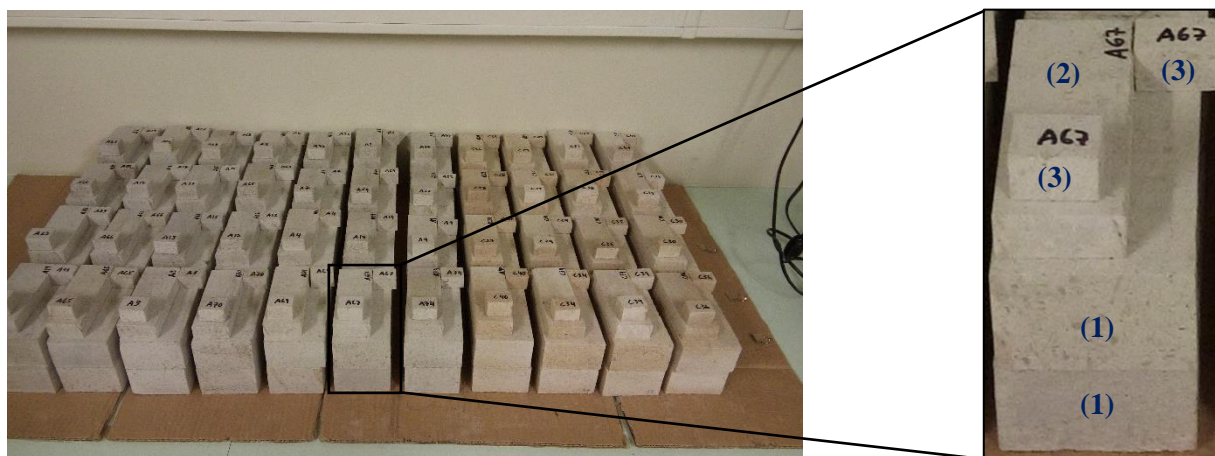


Figura 0.2 - Aspeto dos provetes após o corte com recurso a serra diamantada.

As amostras acima referenciadas foram utilizadas nos ensaios com os reagentes químicos e analisadas as suas características petrográficas.

Para a obtenção das amostras para os ensaios de permeabilidade foi necessário proceder a métodos distintos. Devido às dimensões específicas do equipamento para este ensaio, é necessário que as amostras sejam cilíndricas e possuam 8,4 cm de altura por 4,2 cm de diâmetro. O bloco de calcário foi colocado num recipiente próprio com a estratificação na horizontal, e com o auxílio de uma caroteadora foram retirados 4 cilindros que correspondem a amostras perpendiculares à estratificação. De seguida o bloco foi rodado 90° e foram retirados outros 4 cilindros correspondentes a amostras paralelas à estratificação. Após a obtenção dos cilindros, as suas bases foram cortadas e aparadas na serra diamantada.

Para os ensaios de porosidade, e de acordo com a norma em vigor, foi necessário obter amostras em forma de paralelepípedo de dimensão aproximada 5,5 x 5,5 x 2 cm. Foi utilizado o bloco que restou da obtenção dos provetes para os ensaios de permeabilidade, e foram serradas 2 amostras de uma região de granularidade grosseira, e outras 2 amostras de uma região com granularidade mais fina.

### VI.3. Ensaios com reagentes químicos

A escolha dos reagentes químicos teve por base o desenvolvimento de reações ácidas e oxidantes em laboratório, simulando as reações que ocorrem no meio natural a velocidades mais reduzidas. Por esta razão as concentrações a serem utilizadas têm de ser altas de modo a que a reação seja a mais rápida e eficaz possível. Utilizou-se ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e hipoclorito de sódio (NaClO) em diferentes ensaios e segundo condições distintas, ou seja, para além da suposição apriorística de que o processo de oxidação era responsável pelas transformações na cor da rocha, fizeram-se testes em meio ácido não oxidante com o intuito de observar se a cor se alteraria devido a uma mera corrosão, necessariamente subtil, que pudesse ocorrer nas amostras ensaiadas, devido à ligeira acidez das águas meteóricas.

Os reagentes ácidos e oxidantes serão abordados independentemente. Como se sabe, os calcários dissolvem-se em meio ácido, pelo que um ataque ácido não tem qualquer interesse para o estudo dos mecanismos de descoloração da rocha, se não for conduzido com muita prudência.

#### ▪ HCl e HNO<sub>3</sub>

O ácido clorídrico e o ácido nítrico correspondem a ácidos fortes com grande capacidade corrosiva em que, o contato com uma rocha de natureza calcária leva a uma reação química na qual o carbonato de cálcio é degradado dando origem a compostos químicos como é o caso do CaCl<sub>2</sub> na reação com HCl e Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na reação com HNO<sub>3</sub>, bem como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Por isso, os ensaios em meio ácido utilizaram soluções ácidas suficientemente diluídas para não ser notória qualquer reação com o calcário. Após a realização de alguns testes prévios, chegou-se à conclusão de que, com concentrações de 0,05% e 0,04% de HCl e HNO<sub>3</sub> respetivamente, já não era visível evolução de CO<sub>2</sub>. Para reduzir ainda mais a taxa de reação, os ensaios finais foram realizados com concentrações de ácido ainda mais baixas, 0,025% para HCl e 0,02% para HNO<sub>3</sub>.

Quanto aos reagentes com propriedades oxidantes, pressupôs-se que as reações com o calcário não afetariam diretamente a sua integridade pelo que, foram utilizadas concentrações elevadas.

As concentrações para cada reagente encontram-se apresentadas na tabela VI.1.



Tabela VI.1 - Concentração dos reagentes utilizados. O pH foi determinado com o auxílio de um medidor digital.

Reagente	Concentração	pH
<b>HCl</b>	0,025 %	2,16
<b>HNO<sub>3</sub></b>	0,02 %	2,40
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	35 % (130 v)	
<b>NaClO</b>	10 - 15 %	

#### ▪ **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Atualmente o peróxido de hidrogénio é utilizado nos processos de remoção de matéria orgânica em solos e sedimentos não consolidados e tem vindo a demonstrar resultados positivos na transformação destes compostos. A interação entre o reagente e as ligações entre átomos de carbono que constituem as moléculas orgânicas, é marcada pela incorporação de átomos de oxigénio formando novas ligações com o carbono e, consequentemente, quebrando as ligações pré-existentes entre estes átomos. De modo geral, quanto menor for o número de ligações duplas e triplas entre átomos de carbono, menor será a intensidade da cor, materializada pela ressonância entre as ligações de átomos de carbono que se dá entre a frequência da radiação incidente e a energia que é necessária para fazer a transição eletrónica entre orbitais moleculares. Para que o processo de transformação na cor seja o mais eficiente possível, é necessário o fornecimento de grandes quantidades de oxigénio para a geração de um maior número de ligações com os átomos de carbono.

#### ▪ **NaClO**

O hipoclorito de sódio é uma solução fortemente oxidante. Quando em solução aquosa, dissocia-se no catião sódio ( $\text{Na}^+$ ) e no anião hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), sendo este último responsável pelas ações de oxidação. A sua aplicação tem como objetivo perceber se o cloro existente tem capacidade de sequestrar o  $\text{Fe}^{2+}$  proveniente da pirite formando compostos cloretados de ferro solúveis, antes deste oxidar para  $\text{Fe}^{3+}$  e precipitar sob a forma de hidróxido de ferro. Se for possível a concretização deste processo, então os compostos cloretados afastarão o ferro da rocha e consequentemente impossibilitarão a precipitação posterior de hidróxidos de ferro na região envolvente aos grãos de pirite, que exibem um aspeto manchado e prejudicial para a estética da rocha.

### **VI.4. Procedimento laboratorial para HCl e HNO<sub>3</sub>**

Em primeiro lugar foi calculada a quantidade de ácido e água destilada necessários para obter as concentrações pretendidas. Foram utilizados 1480 ml de solução contendo 0,025% de HCl e 1625 ml contendo 0,02% de HNO<sub>3</sub>.

Os provetes de dimensão 12,5 x 7,5 x 4,5 cm foram colocados no interior de tinas de plástico com cada uma das soluções reagentes (figura VI.3). Para cada solução foram selecionados 3 provetes com granularidades distintas para que fosse possível efetuar um estudo comparativo das transformações observadas em cada uma. O principal objetivo destes ensaios é verificar se a degradação superficial, e oxidação subtil no caso do ensaio com HNO<sub>3</sub>, da rocha é suficiente para se notarem alterações de cor.

Estas duas reações decorreram por um período de 15 dias à temperatura e pressão ambiente, tendo no final sido efetuada a observação das amostras à lupa para caracterização das alterações verificadas.

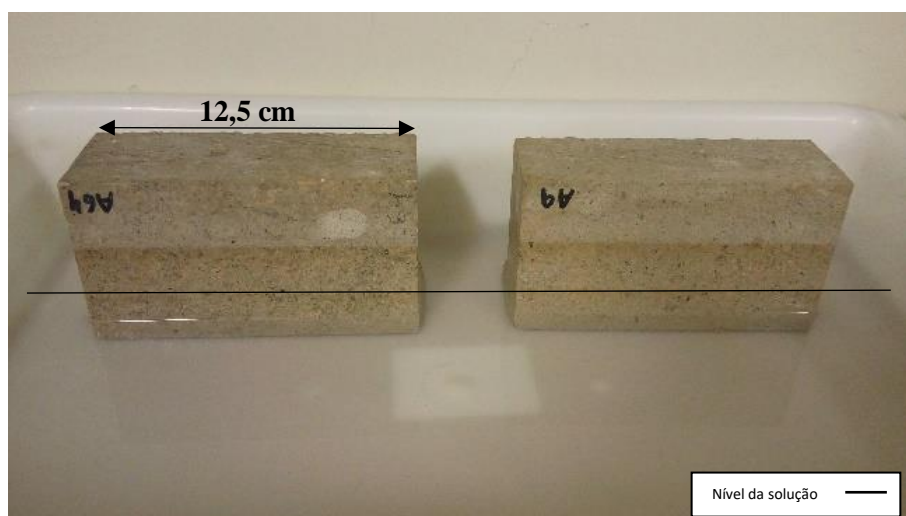


Figura VI.3 – Representação dos provetes em tinas com a solução reagente de HCl.

## VI.5. Procedimento laboratorial para $H_2O_2$ e $NaClO$

Nos ensaios com os reagentes oxidantes utilizaram-se provetes de dimensão mais reduzida, 12,5 x 4,5 x 2 cm, e goblets de 1 L (figura VI.4). Em cada goblet foram introduzidos dois provetes com características distintas: com superfícies estilolíticas e outro sem evidência destas superfícies; a relevância de testar provetes com superfícies estilolíticas vem da presença de sulfuretos de ferro nas suas imediações, cuja oxidação é suscetível de degradar a cor final após o ensaio.

O ensaio com  $H_2O_2$  foi executado tendo em conta alguns aspetos que se consideram relevantes, nomeadamente o tempo de reação e a temperatura a que esta ocorre. Efetuaram-se três ensaios distintos: um ensaio por um período de 11 dias à temperatura e pressão ambiente; segundo ensaio por um período de 5 dias permanecendo a solução diariamente cerca de 5 horas à temperatura de 65°C. De notar que as soluções foram substituídas diariamente, mantendo uma libertação de oxigénio elevada durante todo o período de ensaio.

Em todos os ensaios, os provetes foram colocados no interior do goblet e de seguida foi introduzida a solução de  $H_2O_2$  a 130 v. As amostras foram observadas diariamente e fotografadas, registando assim as transformações ocorridas durante o processo reativo.

Para o ataque com NaClO, o método laboratorial utilizado foi idêntico ao do ensaio com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, efetuando-se apenas um ensaio por um período de 3 dias à temperatura e pressão ambiente.

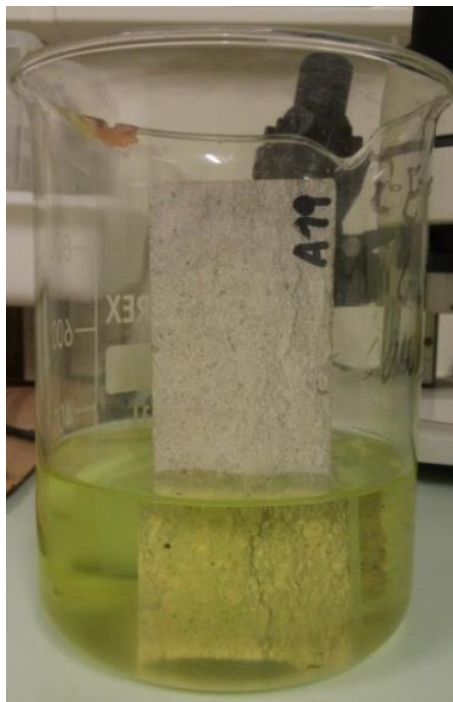


Figura VI.4 - Ataque com hipoclorito de sódio ao provete A19.

## VI.6. Absorção Capilar

A absorção capilar é um processo muito recorrente no estudo das rochas ornamentais. A partir dele é possível identificar a quantidade de água incorporada num determinado período de tempo por uma rocha. Este procedimento é efetuado colocando uma amostra de rocha sobre uma superfície que contenha um fluido, normalmente água. Existe a possibilidade da absorção se restringir apenas às superfícies exteriores da amostra ou, por outro lado, o fluido atingir regiões mais próximas do núcleo da rocha.

No decorrer dos ensaios com os reagentes verificou-se que as amostras absorviam fluido, ficando as superfícies externas completamente embebidas, permanecendo a incerteza de qual seria o comportamento do fluido no interior da rocha. Por se ter verificado dificuldade na visualização da penetrabilidade com o reagente oxidante, após a quebra do provete a meio, foi necessário adicionar um corante (azul de metileno) à solução de modo a facilitar a observação da sua penetrabilidade na rocha.

Para este ensaio procedeu-se do seguinte modo: num goblet de 1 L adicionou-se cerca de 0,5 L de água a aproximadamente 0,25 g de azul de metileno em pó, a mistura foi colocada durante 3 h num agitador magnético. Após o azul de metileno estar devidamente solubilizado, foram colocados dois provetes de dimensão 12,5 x 7,5 x 4,5 cm no interior de uma caixa de plástico idêntica à utilizada para o ensaio com os reagentes ácidos, e introduziu-se a solução com azul de metileno até uma altura de 3

cm; deixou-se repousar durante 3 dias e, após este período, quebrou-se o provete a meio para a observação do resultado.

## VI.7. Permeabilidade

A permeabilidade é a capacidade que uma rocha tem para deixar escoar fluidos pelo seu interior sem sofrer alteração na sua estrutura. O estado de tensão instalado na rocha influencia consideravelmente a sua permeabilidade. O aumento das tensões de compressão provoca o fecho de fraturas pré-existentes e consequentemente a diminuição da permeabilidade, mas, a partir de um certo limite, o aumento das tensões pode iniciar o aparecimento de novas fraturas e assim provocar o aumento de permeabilidade. Se a pressão exercida pelo fluido que circula nos espaços vazios e descontinuidades levar a fracturação hidráulica, a partir deste momento os valores de permeabilidade deixam de fazer sentido porque a estrutura interna da rocha já não é a original (Ahr, 2008).

Foi Darcy, em 1856, quem estabeleceu a teoria do escoamento de fluidos em meios granulares porosos, no domínio de escoamento laminar, com velocidade constante, num meio poroso homogéneo e isótropo. A taxa de fluxo através de uma determinada rocha varia diretamente com a permeabilidade e com o gradiente hidráulico, e inversamente com a viscosidade do fluido. A unidade de permeabilidade é designada por darcy (D) ou milidarcy (mD), sendo que também se pode encontrar em alguns trabalhos e artigos publicados, metros por segundo (m/s) e centímetros por segundo (cm/s).

A lei de Darcy pode ser escrita da seguinte maneira:

$$K = \frac{q * \mu * L}{A * \Delta P}$$

- K – permeabilidade (D ou mD);
- q – caudal (cm<sup>3</sup>/s);
- L – comprimento da trajetória de fluxo (cm) (equivalente ao comprimento do provete);
- $\mu$  - viscosidade do fluido (mPa·s ou cP);
- A – área da secção transversal do provete (cm<sup>2</sup>);
- $\Delta P$  – diferença de pressão entre as extremidades da trajetória de fluxo.

### Procedimento laboratorial

Os equipamentos utilizados nos ensaios de permeabilidade são constituídos por: um suporte metálico (*core holder*), uma máquina de injeção pressurizada ELE Pressure Test 1700, um macaco hidráulico de injeção de óleo, uma pipeta graduada com resolução de 0,05 ml e um barómetro digital para controlo da pressão de confinamento (figura VI.4).

O suporte metálico (*core holder*) é constituído por um cilindro de aço com tampas em cada extremidade e duas válvulas de entrada de óleo. Dentro do cilindro é inserido um invólucro de borracha

de forma a isolar o provete de rocha do óleo de confinamento, o qual tem como função aplicar pressão confinante à amostra. As tampas de aço contêm adaptadores para os tubos de borracha da máquina de injeção de fluido na zona exterior, e uma saliência na parte de dentro que impede o contato entre o óleo de confinamento e a amostra, bem como a sua saída da célula quando sujeita a pressões elevadas. Numa extremidade da célula dá-se a entrada do fluido pressurizado através da máquina de injeção, que permite atingir pressões até 1700 kPa, enquanto que a outra extremidade encontra-se ligada à pipeta de medição de volume de fluido escoado. As válvulas que se encontram nas laterais do cilindro foram utilizadas para inserção do fluido de confinamento, com capacidade para pressões até 70 MPa.

É necessário pesar cada uma das amostras e em seguida submergi-las num recipiente com água à temperatura e pressão ambiente, até que o peso saturado das amostras fique estável.

Após a saturação do provete, este é então inserido dentro do invólucro de borracha que se encontra colocado no interior do suporte metálico, sendo este posteriormente selado com as devidas tampas. Os tubos da máquina de injeção e de escoamento do fluxo de água são conectados às respetivas tampas, bem como o tubo que transporta o óleo para o confinamento.

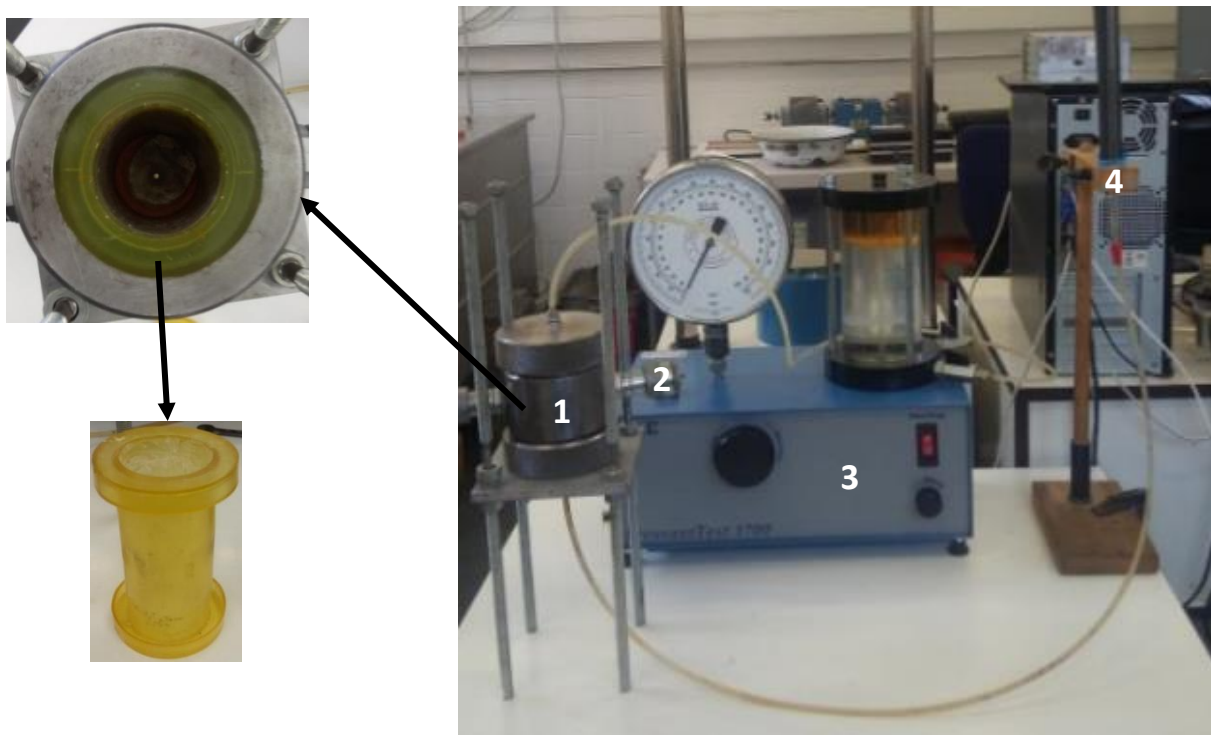


Figura VI.4 – À direita está representado o equipamento utilizado nos ensaios de permeabilidade: 1) Suporte metálico (*core holder*) onde é introduzido o provete cilíndrico; 2) local de injeção do óleo confinante; 3) equipamento para aplicação do fluido a pressão constante; 4) pipeta graduada para a medição do escoamento do fluido. À esquerda observa-se o interior do *core holder* bem como a borracha que separa a amostra do fluido de confinamento.

### **Medição do escoamento**

Para a medição do escoamento de fluido de forma direta, a configuração adotada é representada por fluxo axial descendente, no qual o líquido utilizado, neste caso água destilada, é escoado a um caudal constante com a pressão do fluido a ser exercida no lado superior da amostra.

## **VI.8. Porosidade**

A porosidade em rochas carbonatadas é gerada ou alterada por processos deposicionais, diagenéticos e fraturas mecânicas. A diagénese altera a porosidade gerada por processos deposicionais através de dissolução, cimentação, compactação e recristalização, levando por vezes à redução da porosidade original e/ou criação de novos espaços vazios.

A porosidade pode ser caracterizada como o volume de espaços vazios ou poros existentes numa rocha, os quais controlam a quantidade de fluidos que ela pode conter. É definida como a razão entre o volume de poros e o volume total da rocha. A porosidade assim definida é designada como porosidade total e inclui todos os poros presentes na rocha, independentemente de os mesmos estarem ou não interligados (Ahr, 2008).

No presente trabalho, foi determinada a porosidade aberta que corresponde à razão entre ao volume de poros em contato com o exterior e o volume da amostra.

### **Procedimento laboratorial**

De acordo com a norma portuguesa EN-1936 de 2008, correspondente a métodos de ensaio para pedra natural, o primeiro passo foi obter amostras com volume aparente calculado através de medições geométricas, de pelo menos 60 cm<sup>3</sup>. Adicionalmente, o quociente entre a área e o seu volume deve estar compreendido entre 0,08 mm<sup>-1</sup> e 0,20 mm<sup>-1</sup>. A partir de um bloco de rocha e com recurso a serra de corte foram retirados os provetes, subsequentemente desgastados até se obterem paralelepípedos de dimensão aproximadamente idênticas. Seguiu-se a secagem em estufa a 75°C durante aproximadamente 48h até se verificar massa constante.

Os equipamentos laboratoriais necessários ao ensaio de porosidade aberta são: um excicador, bomba de vácuo, dois tubos e um depósito de água destilada.

Após o processo de secagem, os provetes são pesados e introduzidos no excicador. A tampa do excicador tem um adaptador para dois tubos: um, ligado à bomba de vácuo, para a saída de ar, e o outro para a introdução de água destilada à temperatura ambiente. A bomba de vácuo é acionada e permanecerá assim durante 24h, retirando o ar que exista nos poros acessíveis das amostras. Após 24h, é introduzida água destilada através do segundo tubo, até esta cobrir por completo as amostras, mantendo a bomba de vácuo ligada por mais 24h. O último passo consiste em deixar as amostras submersas à pressão atmosférica por mais 24h. Passado este período de tempo, em primeiro lugar as amostras imersas

são pesadas, sendo posteriormente limpas com um pano húmido e a sua massa é determinada novamente, correspondendo esta última à massa da amostra saturada.

### **Cálculo da porosidade**

Para o cálculo da porosidade aberta utiliza-se a seguinte equação:

$$p_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100$$

- $P_o$  – porosidade aberta em percentagem (%)
- $m_s$  – massa da amostra saturada (g)
- $m_d$  – massa da amostra seca (g)
- $m_h$  – massa da amostra imersa (g)





## **VII. Apresentação e discussão de resultados**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados alcançados relativamente aos ensaios químicos e de absorção capilar, bem como os valores obtidos nos testes de porosidade e permeabilidade.

## VII.1. Ensaio com HCl e HNO<sub>3</sub>

Os ensaios com os reagentes ácidos têm como principal objetivo compreender se é possível obter uma descoloração a partir de uma corrosão incipiente da rocha ou, se é necessária uma componente oxidante que conduza à perda da cor.

Apesar das concentrações dos ácidos serem relativamente baixas verificou-se corrosão intensa das superfícies expostas, com desenvolvimento de rugosidade representativa de taxas de corrosão distintas de ponto para ponto. Observaram-se taxas de corrosão mais elevadas nas regiões ocupadas por cimento, que devido à fina granularidade e, conseqüentemente, maior superfície específica permite que as reações ocorram em períodos de tempo mais reduzidos. Como seria espectável, os elementos insolúveis constituintes da rocha, nomeadamente óxidos/hidróxidos de ferro e compostos orgânicos, não sofreram qualquer tipo de alteração aparecendo em relevo na superfície corroída, como se pode observar na figura VII.1. Não se verificou qualquer alteração da cor “azul” dos provetes ensaiados após corrosão com ácidos fortes, apesar de se esperarem algumas diferenças no caso de os ácidos serem oxidantes. Uma explicação possível para a não descoloração da rocha com ácido nítrico é o seu potencial de oxidação ser demasiado fraco para ter efeitos perceptíveis durante o tempo de ensaio.

Os ataques com ambos os ácidos originaram ainda regiões de coloração acastanhada, mais escura nas regiões emersas imediatamente acima da superfície livre do líquido, que à lupa binocular se

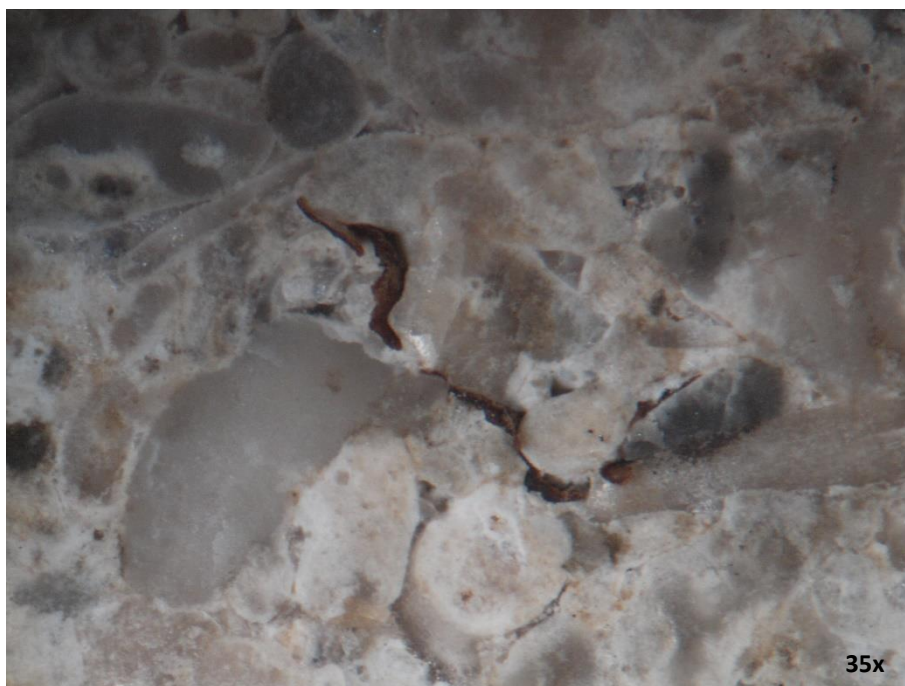


Figura VII.1 – Fotografia do provete A64 sujeito a ataque com solução de ácido clorídrico, constituintes insolúveis em relevo na superfície carbonatada corroída.

constata serem devidas à deposição de partículas muito finas de coloração escura. No caso do ácido nítrico (figura VII.2), é possível que esta coloração seja dada pelo efeito oxidativo que o ácido tem para com a pirite que se encontra finamente disseminada na rocha, resultando na passagem de  $\text{Fe}^{2+}$  para a solução e sua subsequente oxidação para  $\text{Fe}^{3+}$ , com precipitação sob a forma de hidróxidos nas superfícies da rocha. No caso do ácido clorídrico (figura VII.3), este processo dificilmente pode ser invocado, uma vez que não existem componentes oxidativas relevantes. Pode colocar-se a hipótese de a coloração acastanhada derivar da concentração residual à superfície de elementos já existentes dispersos na rocha, embora não se perceba bem porque razão a cor alaranjada não é mais evidente na rocha antes do ataque. Parece, pois, dever invocar-se uma outra hipótese alternativa, a da decomposição da pirite em ambiente ácido com subsequente oxidação do ferro em solução por agentes atmosféricos. A presença destas partículas avermelhadas na região da rocha que se encontra emersa pode ser explicada por possíveis fenómenos de ascensão capilar.

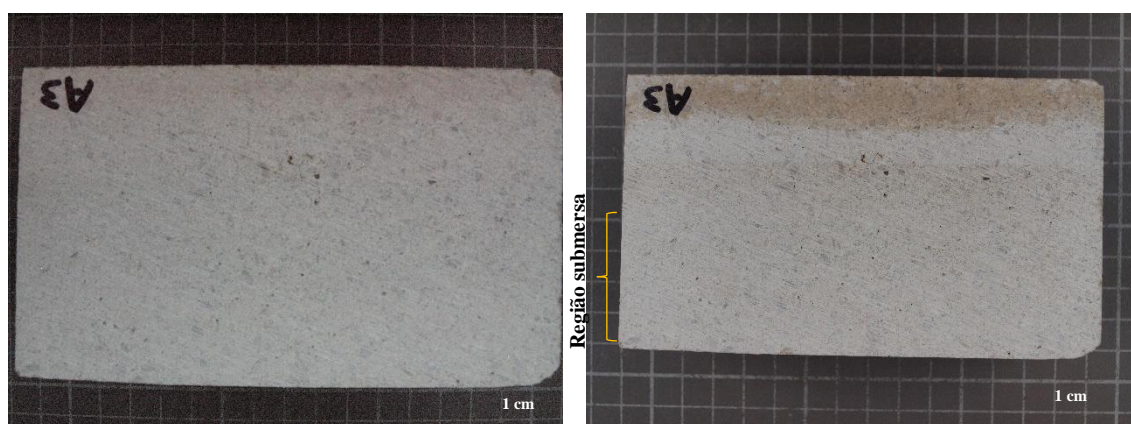


Figura VII.2 – Representação do provete A3 sujeito ao ensaio com ácido nítrico. À esquerda o provete no estado original e à direita o seu aspeto no final do período experimental.

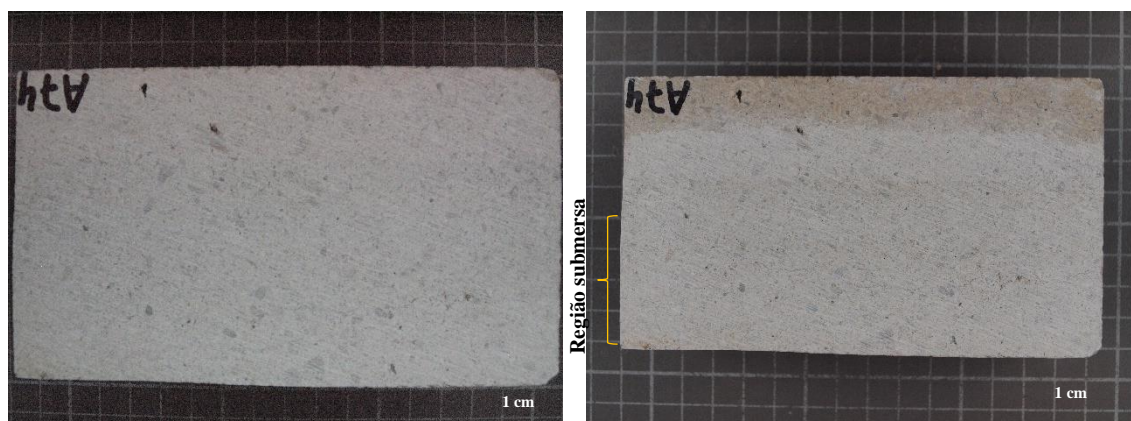


Figura VII.3 – Provete A74 sujeito ao ensaio com ácido clorídrico. A imagem à esquerda corresponde ao provete no seu estado original e, à direita o seu aspeto no final do ensaio.

## VII.2. Ensaio com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O ensaio com peróxido de hidrogénio demonstrou resultados expectáveis quanto aos processos de descoloração da rocha. Como foi referido anteriormente, os ensaios com este agente oxidante foram feitos com 2 procedimentos diferentes (tabela VII.1).

Tabela VII.1 - Ensaios realizados com solução de peróxido de hidrogénio bem como a temperatura e os períodos de permanência em contato com as amostras seleccionadas.

Ensaio	Período	Temperatura
1	11 dias	Aprox. 20°C
2	4 dias	65°C – 5h/dia

Para ambos os ensaios utilizaram-se 2 conjuntos de provetes com características distintas: um primeiro conjunto de provetes homogéneos com alguns grãos mais grosseiros, em que a maioria dos grãos é de cor “azul” (os restantes são de coloração creme), contendo alguns agregados de origem orgânica; e um segundo que difere do primeiro pela presença de superfícies estilolíticas onde se observam grandes concentrações de material insolúvel, nomeadamente óxidos e hidróxidos de ferro, compostos orgânicos e pirite.

Verificou-se que, de um modo geral, os grãos que aparentam ser azulados e com cimentação incompleta e, consequentemente, apresentam porosidade no seu interior, tendem a descolorar num período de tempo mais curto do que o necessário para os grãos com cimentação compacta e em que a cor azul é mais intensa, cuja cor não sofre alteração acentuada ao longo de toda a duração do ensaio. Esta diferença de comportamento deve-se presumivelmente ao facto de qualquer micro ou macro-cavidade facilitar o acesso do agente oxidante aos compostos orgânicos que se encontram disseminados no interior dos grãos.

Como se pode observar na figura VII.4, verificou-se que os agregados de matéria insolúvel que originalmente apresentavam cor preta com alguns tons mais acastanhados/avermelhados nos bordos, devido à presença de óxidos-hidróxidos de ferro, e que foram expostos às condições do ensaio 1 exibem cores avermelhadas/acastanhadas verificando-se redução da sua dimensão e levando ao aparecimento de zonas deprimidas devido à desagregação dos compostos. É ainda possível verificar que na região envolvente, principalmente nas zonas preenchidas por cimento de granularidade fina, são adquiridos tons alaranjados resultado da exposição de possíveis óxidos que estavam englobados nos agregados orgânicos. Em regiões onde dominam disseminações de pirite, como se observa na figura VII.5, verificaram-se diferenças bastante significativas após a reação oxidante. No local onde se encontrava a pirite bem como na sua envolvente, observa-se que a superfície da rocha apresenta rugosidade inhomogénea, possivelmente devido a fenómenos de corrosão local gerados pela formação de uma componente ácida durante as reações de oxidação da pirite. É um facto que as reações com o sulfureto resultam na dispersão de ferro para a solução e consequentemente oxidação, precipitando sob a forma de hidróxido de ferro nas superfícies da pirite bem como na região envolvente, maioritariamente nos locais onde se verifica a presença de cimento. Quando na presença de superfícies estilolíticas, o volume de óxidos-hidróxidos, matéria orgânica e pirite disseminada é maior e consequentemente podem levar ao aparecimento de superfícies de cor acastanhada/alaranjada. Os testes efetuados nos ensaios 1 e 2

demonstraram diferenças significativas relativamente a este facto. No caso do ensaio 1, observou-se que a região submersa apresentava no geral uma tonalidade amarelada homogénea muito subtil e, localmente, as tonalidades alaranjadas encontram-se nas discontinuidades. Nas proximidades da zona emersa, é onde se verifica uma maior dispersão e concentração destes hidróxidos, formando-se várias pontuações alaranjadas bem distintas. No ensaio 2 e para os provetes ensaiados que apresentavam superfícies estilolíticas, verificou-se os mesmos fenómenos de oxidação, mas de uma forma mais intensa do que observado no ensaio 1. Esta intensidade está patente na região submersa, bem como nas proximidades da zona emersa, onde a cor observada advém de uma camada formada por grandes quantidades de micro-partículas, evidenciando tonalidades alaranjadas/acastanhadas distintas das observadas no ensaio 1.

Verifica-se ainda, em ambos os ensaios, a presença de micro-partículas de cor alaranjada/acastanhada concentradas na região emersa dos provetes. No ensaio 1 é observável apenas no provete representado pela figura VII.6 que a região emersa apresenta uma cor mais intensa do que continha inicialmente. No ensaio 2 verifica-se através das figuras VII.8, VII.9 e VII.10 que as regiões emersas onde a concentração das micro-partículas de cor alaranjada/acastanhada são proximais à passagem para a zona submersa, constituindo uma faixa de coloração mais escura, sendo mais intensa dependendo da quantidade de hidróxido de ferro presente nos provetes.

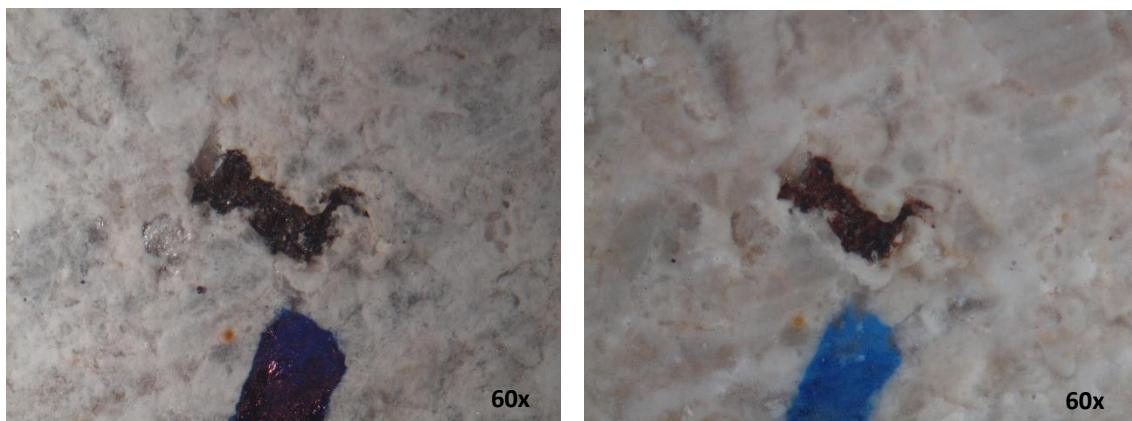


Figura VII.4 – Provette A23 sujeito ao ensaio 1 com peróxido de hidrogénio. À esquerda observa-se um agregado de matéria insolúvel no seu estado original e, à direita o seu aspeto no final do período experimental.

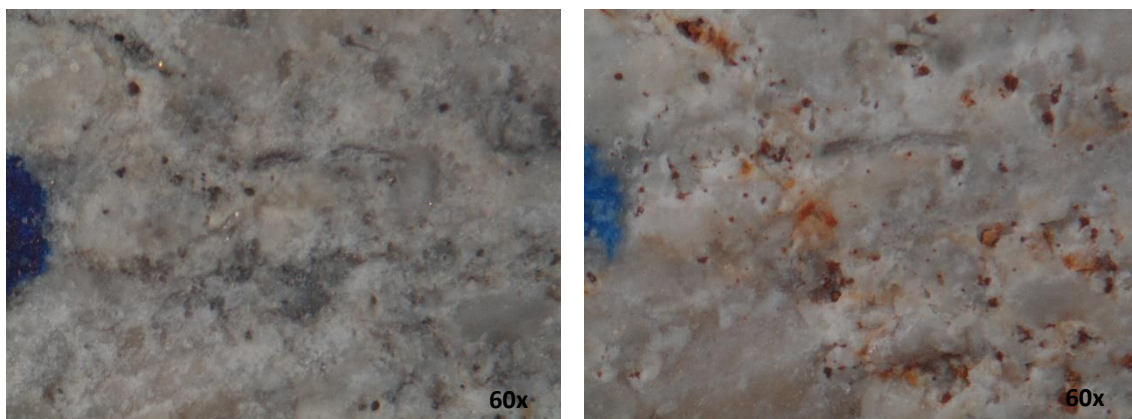


Figura VII.5 – Representação do provete A70 sujeito ao ensaio 1 com peróxido de hidrogénio onde se pode observar a intensa oxidação dos sulfuretos, bem como alguma corrosão local.



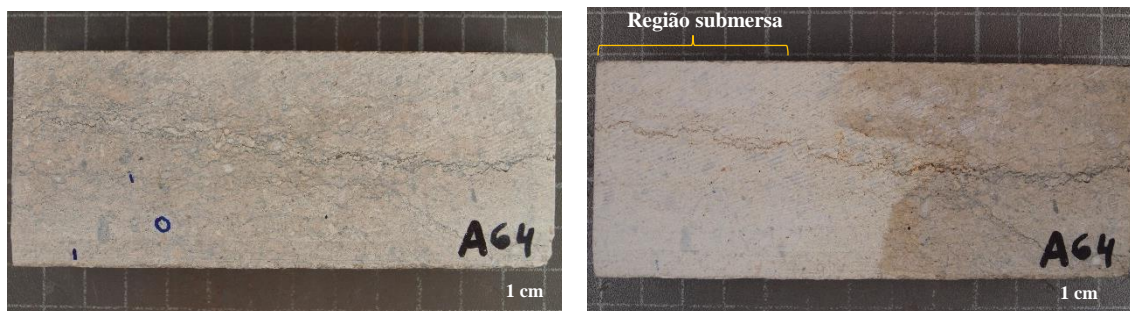


Figura VII.6 – Representação do provete A64, com superfície estilolíticas, sujeito ao ensaio 1 com peróxido de hidrogénio. À esquerda o provete no seu estado original; à direita o aspeto do provete no final do ensaio.

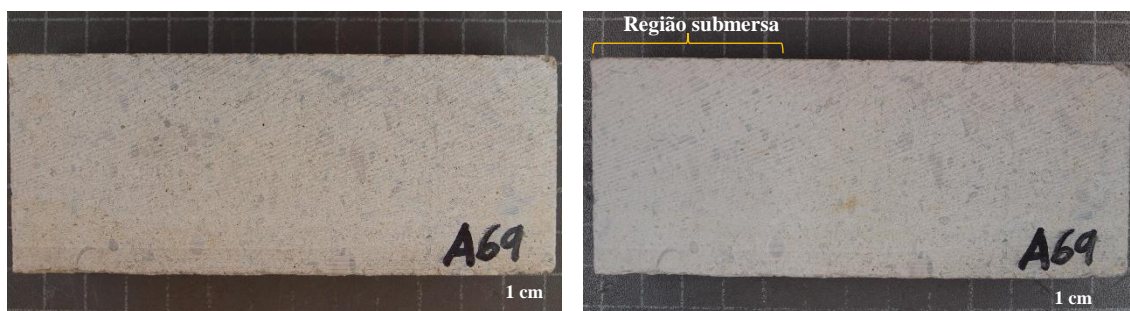


Figura VII.7 – Representação do provete A69 sujeito ao ensaio 1 com peróxido de hidrogénio. À esquerda o provete no seu estado original; à direita o aspeto do provete no final do ensaio.



Figura VII.8 – Representação do provete A21, com superfície estilolíticas, sujeito ao ensaio 2 com peróxido de hidrogénio. De notar na região central do provete uma coloração mais escura acastanhada devido à concentração de micro-partículas de hidróxido de ferro.



Figura VII.9 – Representação do provete A3 sujeito ao ensaio 2 com peróxido de hidrogénio. É observável a distinção de 3 tons diferentes: a região submersa descolorida e na região emersa uma zona mais escura com concentração de micro-partículas de hidróxido de ferro e uma zona mais clara que não sofreu descoloração.

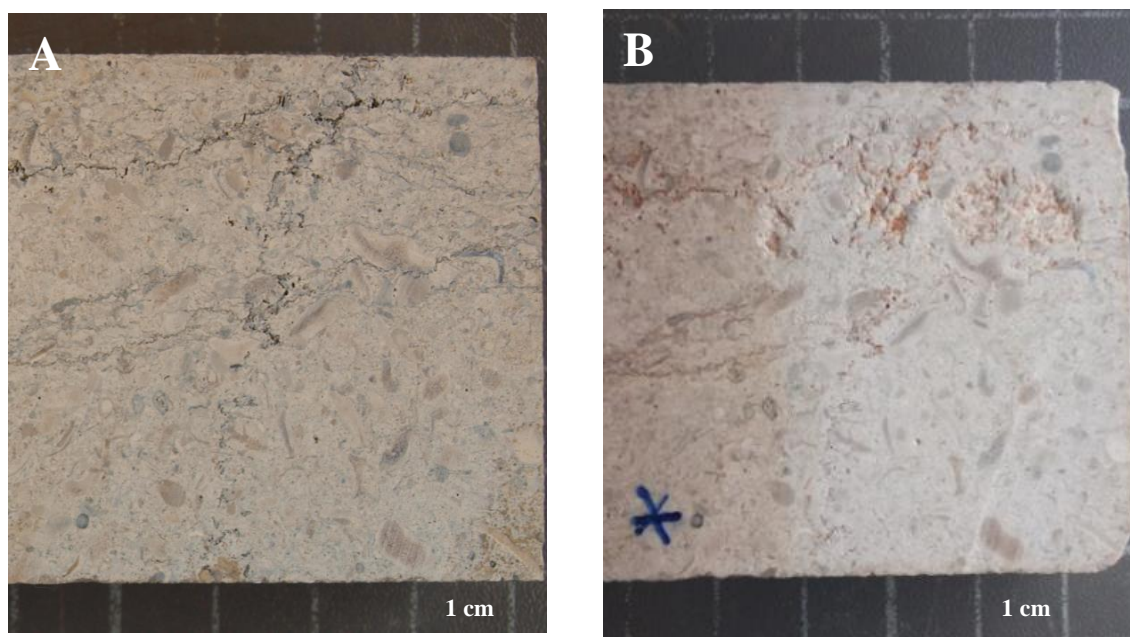


Figura VII.10 – Representação da superfície do provete A21 sujeito ao ensaio 2 com peróxido de hidrogénio. Em A) amostra no seu estado original e em B) amostra após a reação onde se verifica degradação forte na região superior onde se encontravam sulfuretos.

### VII.3. Ensaio com NaClO

Como foi referido anteriormente, o ensaio com hipoclorito de sódio tinha como principais objetivos a descoloração da rocha por meio da oxidação dos constituintes orgânicos, bem como a tentativa de afastar da rocha o ferro proveniente da dissociação da pirite, antes deste oxidar para  $\text{Fe}^{3+}$  e precipitar sob a forma de hidróxido de ferro. Tal como no ensaio com peróxido de hidrogénio, foram utilizados provetes com e sem superfícies estilolíticas. Na generalidade dos provetes ensaiados verificou-se que as regiões submersas apresentavam tonalidades cremes, ligeiramente acastanhadas, com uma capa cristalina de cor esbranquiçada constituída por um precipitado. Esta capa cristalina só é observada após a conclusão do ensaio e com o provete seco denotando-se nas proximidades da região emersa que, esta capa é mais densa e é acompanhada por uma concentração mais evidente de hidróxidos de ferro de cor alaranjada. De modo a facilitar a observação da superfície sujeita à reação oxidante, o provete foi submetido a uma lavagem com água doce para retirar a película de sais.

Os provetes com superfícies estilolíticas apresentam tons alaranjados nas zonas suturadas, bem como concentrações alaranjadas muito dispersas por toda a superfície submersa principalmente em cavidades intra-granulares, como se pode verificar na figura VII.11. Observou-se também que a oxidação de grãos de pirite não leva à formação de halos alaranjados muito acentuados na sua envolvente, sendo possível que durante as reações de oxidação da pirite e, quando o  $\text{Fe}^{2+}$  é colocado em solução, se dê a sua sequestração pelo cloro impedindo a sua precipitação imediata como  $\text{Fe}^{3+}$  e, favorecendo uma precipitação dispersa sob a forma de micro-partículas de hidróxido de ferro. São presumivelmente devidas a este facto as tonalidades cremes/acastanhadas observadas por toda a região

submersa. A região emersa, apesar de não ter permanecido em contacto direto com a solução reagente, apresenta uma cor mais intensa do que a original. Este facto deve-se à concentração das micro-partículas de ferro oxidadas sobre a superfície do provete não descorada, tal como acontece na região submersa. Tal como se verifica na figura VII.12, esta região mais escura não está patente na zona mais à direita do provete na circunstância da absorção capilar não ser suficiente para a solução atingir aquela zona. Contrariamente, na figura VII.13, observa-se que toda a região emersa encontra-se com cor mais escura do que o original, não se verificando nenhum local que contenha a cor original, podendo ser explicado por uma maior absorção e percolação da solução reagente derivada da presença de superfícies estilolíticas neste provete. É visível que os grãos de maiores dimensões constituídos por carbonato e aglomerados de matéria orgânica finamente disseminada, não demonstram transformações significativas quanto à cor, pelo que a rocha em geral se torna algo inómoda com tons acastanhados e azulados. Na figura VII.14 está explícito que a interação entre a solução reagente e os agregados insolúveis de cor preta, resulta na sua total remoção deixando patente na superfície uma cavidade. Esta diferença de comportamento deve-se ao facto do contacto e interação entre o reagente e os aglomerados de matéria orgânica constituintes dos grãos carbonatados ser de difícil acesso, ao invés dos agregados de matéria orgânica que não estão englobados por carbonato, onde a interação com o fluido reagente é bastante acessível.

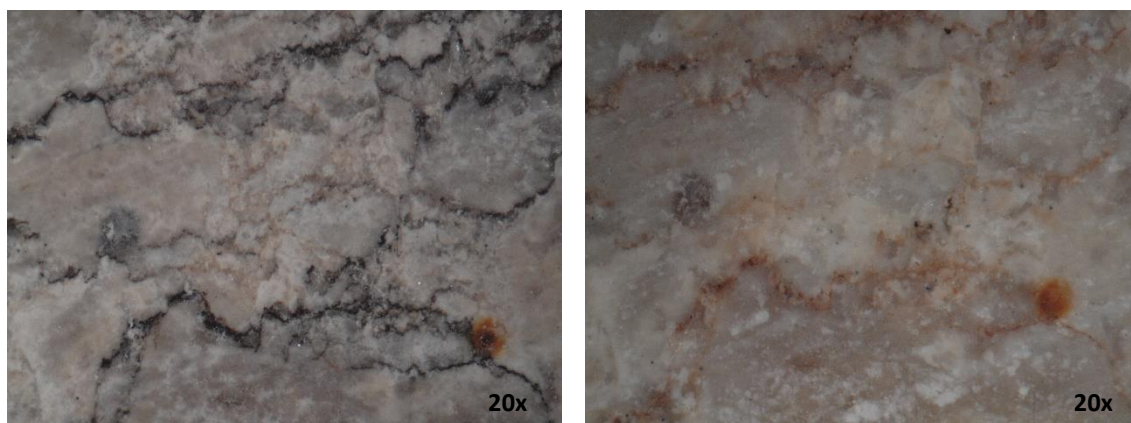


Figura VII.11 – Superfícies estilolíticas presentes no provete A63 sujeito ao ensaio com solução de hipoclorito de sódio. A imagem à esquerda é representativa da superfície do provete no estado original e à direita o aspeto da mesma superfície no final do ensaio.



Figura VII.12 – Representação do provete A65 sujeito ao ensaio com solução de hipoclorito de sódio. Observa-se uma região muito descorada com cores cremes/acastanhadas e na região emersa uma zona mais escura com concentração de micro-partículas de hidróxidos de ferro. A zona mais à direita do provete que se apresenta mais clara não sofreu qualquer transformação.





Figura VII.13 – Representação do provete A63, com superfície estilolítica bem marcada, sujeito ao ensaio com solução de hipoclorito de sódio. Verifica-se que a região submersa apresenta-se descorada com tons acastanhados devido a concentrações de hidróxidos de ferro. A região emersa e mais central é mais escura devido à presença das mesmas micro-partículas de hidróxidos.

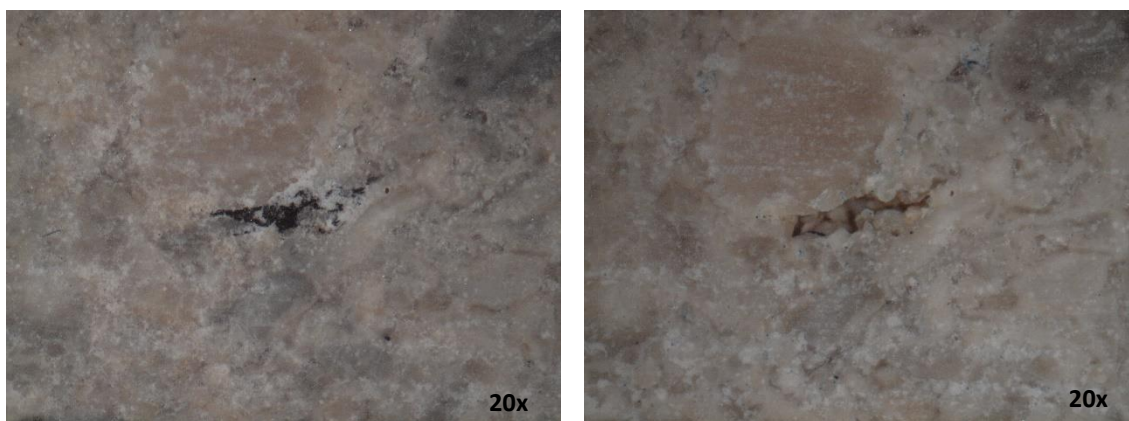


Figura VII.14 – Imagem representativa do provete A63 sujeito ao ensaio com hipoclorito de sódio. À esquerda verifica-se a presença de agregados de cor preta correspondentes a constituintes insolúveis; à direita o aspeto no final do ensaio onde se verifica a total remoção dos agregados deixando patente na superfície uma cavidade.

Em última instância, a análise de um provete quebrado permitiu deduzir que a penetrabilidade da solução reagente alcança aproximadamente 6 mm para as regiões mais internas, como se observa na figura VII.15. Esta observação pode ser crucial para os processos subsequentes de tratamento da rocha (polimento, desgaste), por colocar em evidência regiões da rocha que não sofreram influência da solução oxidante.

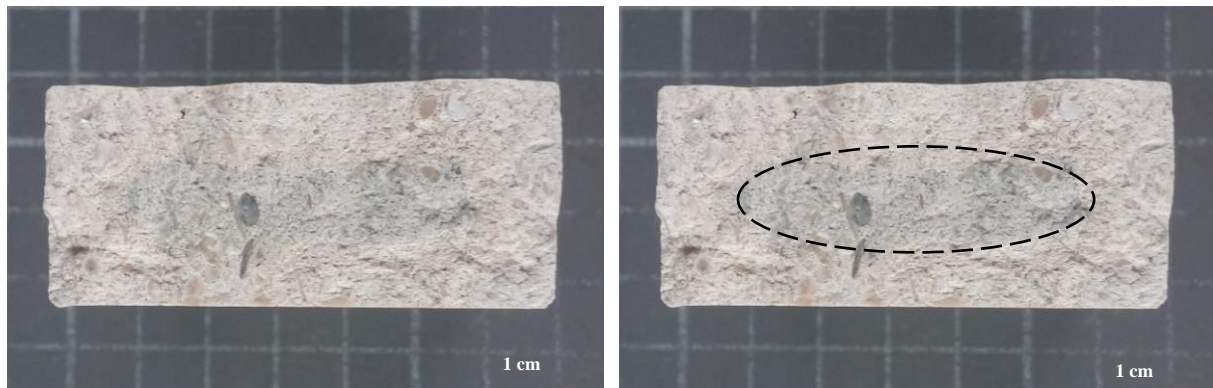


Figura VII.15 – Amostra de um provete quebrado representativa da penetrabilidade da reação com hipoclorito de sódio. É possível observar que a secção central com forma elipsoidal não foi afetada e permanece com a cor original da amostra.

### VII.3. Ensaio de absorção capilar

Como referido no último parágrafo do subcapítulo VII.2., a penetrabilidade das soluções para as regiões internas da rocha não é acentuada e, não sendo visível facilmente, recorreu-se a um corante para acentuar as regiões por onde se dá a percolação da solução aquosa. A seleção dos provetes para este ensaio teve por base a existência, ou não, de descontinuidades que pudessem facilitar a percolação da solução.

Em ensaios anteriores, observou-se que a absorção capilar nas superfícies externas da rocha era bastante forte, ficando os provetes embebidos em solução. Com a introdução do corante, verificou-se este facto, como se constata na figura VII.16, bem como comportamentos distintos entre os provetes quanto às regiões internas. Para esta observação foi necessário quebrar os provetes a meio. Numa primeira análise verificou-se que em ambos os provetes, na região proximal onde se encontrava o nível da solução, a penetrabilidade era mais intensa comparando com a restante região submersa, não tendo sido possível encontrar uma hipótese plausível que explicasse este facto. O provete sem evidência de descontinuidades apresenta uma penetrabilidade da solução aquosa entre 5-7 mm, contrastando com o provete com superfície estilolíticas onde a penetrabilidade na envolvente desta região é de 1-1,5 cm, tal como está representado na figura VII.17.

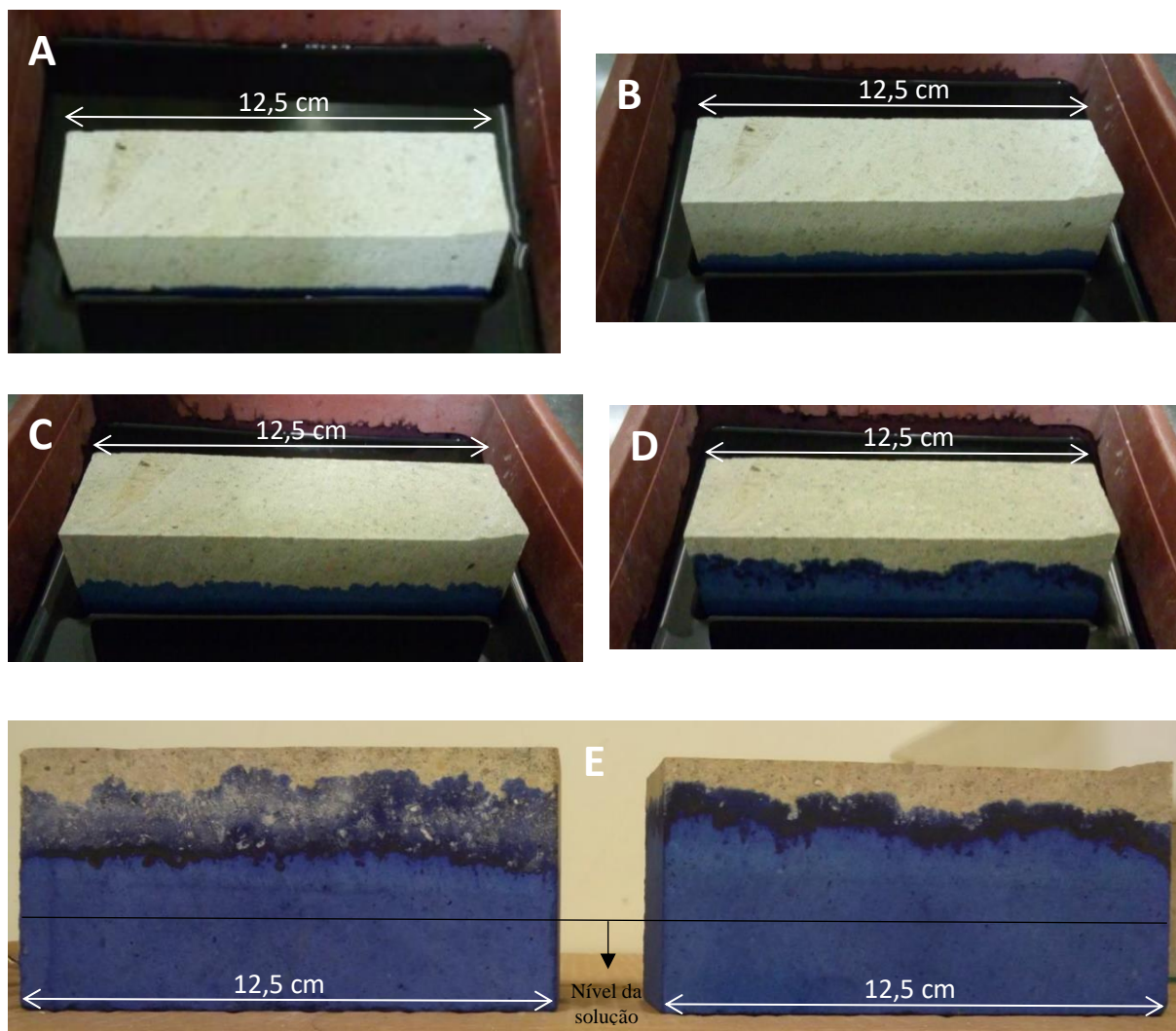


Figura VII.16 – A) início do ensaio de absorção capilar; B) 3h30 após o início do ensaio; C) 22h após o início do ensaio; D) 96h após o início do ensaio; E) aspecto das amostras após a finalização do ensaio.

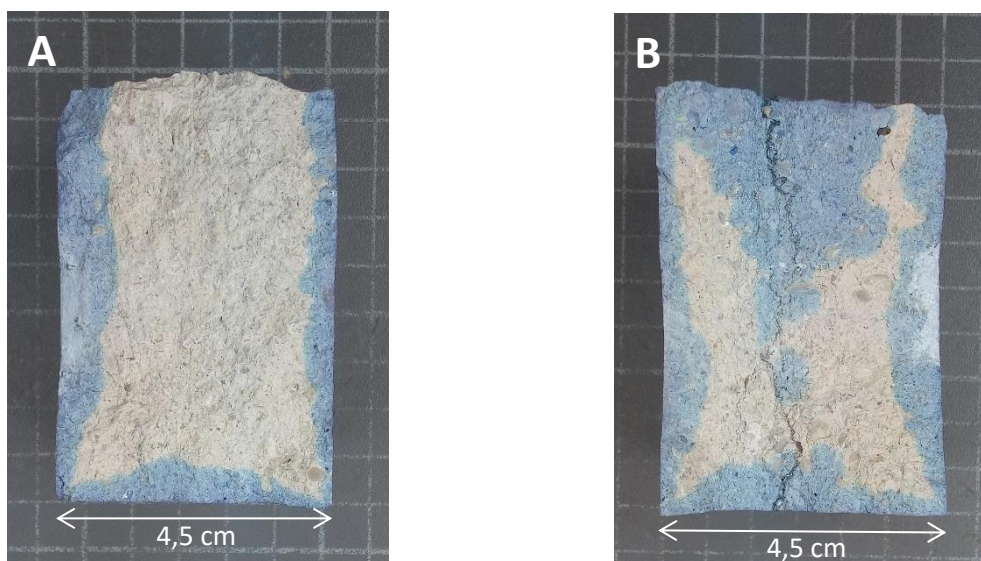


Figura VII.17 – Representação da absorção capilar em dois provetes com características distintas. Em A) provete com uma penetrabilidade de solução média de 5 mm, e em B) o provete com superfície estilolíticas na região central e com uma penetrabilidade de solução bastante maior.

## VII.4. Ensaio de porosidade

Como já foi referido anteriormente, o ensaio de porosidade utilizou provetes com dimensões específicas retirados de um bloco de rocha com características semelhantes às amostras utilizadas nos ensaios com reagentes químicos, que correspondem aos provetes 1, 2, 3 e 4. Foram ainda utilizados 2 provetes da fácies empregue nos ensaios químicos, em que A12 corresponde a um provete com superfícies estilolíticas e A69 sem a presença de descontinuidades.

Tabela VII.2 – Representação dos valores óbitos nos ensaios de porosidade.

<b>Amostra</b>	<b>Peso Seco (g)</b>	<b>Peso Saturado (g)</b>	<b>Peso Hidrostático (g)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
<b>1</b>	151,50	156,35	91,22	7,45
<b>2</b>	147,80	152,25	88,74	7,01
<b>3</b>	180,66	185,81	109,65	6,76
<b>4</b>	164,03	168,59	99,20	6,57
<b>A12</b>	157,73	162,57	94,89	7,15
<b>A69</b>	158,29	162,58	95,49	6,39

Ambos os conjuntos de amostras, 1-2 e 3-4, são mal calibrados sendo a granularidade do conjunto 1-2 ligeiramente mais grosseira relativamente a 3-4, com uma maior quantidade de clastos grosseiros. Como se observa pelos resultados demonstrados na tabela VII.2, a diferença de valores nos dois conjuntos não é muito substancial, mas, tendo em conta a variação de granularidade de um conjunto para o outro é possível inferir uma hipótese para tal. Os valores mais elevados estão relacionados com a maior dimensão de espaços vazios associados a cavidades inter- e intra-granulares presentes no conjunto de provetes 1 e 2, enquanto que os poros de dimensão mais reduzida se relacionam presumivelmente com menores valores de porosidade, presente no conjunto 3-4. Relativamente aos provetes A12 e A69, como seria expectável, confirma-se que a presença de superfícies estilolíticas aumenta a porosidade e a permeabilidade nestas regiões.

## VII.5. Ensaio de permeabilidade

Tal como no ensaio anterior, os provetes utilizados no teste de permeabilidade têm dimensões específicas e provêm do mesmo bloco de rocha. De um modo geral, os provetes são mais ou menos calibrados com alguns grãos de maiores dimensões e, não evidenciam qualquer tipo de descontinuidades. Os provetes adquiridos perpendicularmente ao plano de estratificação estão referenciados como “Vr”, enquanto que os provetes paralelos a este plano correspondem a “Hz”.

Tabela VII.3 – Representação dos valores, em Darcy, obtidos nos ensaios de permeabilidade.

	1 Mpa	2MPa
<b>Vr1</b>	1,998E-07	5,423E-08
<b>Vr2</b>	2,949E-07	9,514E-08
<b>Vr3</b>	3,140E-07	1,712E-07
<b>Vr4</b>	1,712E-07	8,562E-08
<b>H<sub>z</sub>1</b>	1,712E-07	8,562E-08
<b>H<sub>z</sub>2</b>	1,142E-07	5,423E-08
<b>H<sub>z</sub>3</b>	1,113E-07	1,047E-08
<b>H<sub>z</sub>4</b>	1,998E-07	7,611E-08

Na tabela VII.3 estão expressos os valores de permeabilidade para cada um dos provetes ensaiados, com uma pressão de fluido de 300 kPa e pressão confinante de 1 Mpa e 2 Mpa. Em primeira análise, observa-se que os valores obtidos para ambas as pressões confinantes correspondem a permeabilidades bastante baixas. Estes valores indicam que, apesar de se estar na presença de rochas onde o processo de cimentação não é completo e, consequentemente, a porosidade é considerável, o contato entre os poros não é suficiente para criar caminhos por onde se possa ter fluxo de fluido. O facto de se testar o fluxo em direções distintas, vai ao encontro de propriedades físicas da rocha que vão interferir com a velocidade do fluxo e consequentemente os valores de permeabilidade, levando a concluir se a rocha é isotrópica ou anisotrópica.

## VII.6. Discussão de resultados

No presente subcapítulo será apresentada uma síntese e discussão dos resultados obtidos nos ensaios com reagentes químicos bem como nos testes de absorção capilar, porosidade e permeabilidade.

Com a concretização dos ensaios com reagentes químicos, verifica-se que as reações derivadas da ação dos agentes oxidantes produziram transformações na cor dos provetes estudados, enquanto que os ensaios com reagentes ácidos não demonstraram uma descoloração evidente. Como foi referido anteriormente, apesar dos provetes terem granularidades muito semelhantes foi possível efetuar uma individualização em 3 grupos.

Nos processos reativos com os agentes acídicos verificou-se que estes atuam apenas corroendo e consumindo o calcário principalmente nas regiões que estão preenchidas por cimento carbonatado de granularidade fina e, expondo em relevo os constituintes insolúveis. Grande parte destes constituintes desagregam-se da rocha e depositam-se principalmente nas regiões proximais ao nível onde se encontrava a solução reagente. Seria expectável que a componente oxidante do ácido nítrico produzisse efeitos distintos na cor dos provetes, não sendo este o caso. As grandes diferenças que se visualizam estão marcadas pela presença de micropartículas de cor alaranjada/avermelhada que poderão já existir na constituição da rocha ou terem-se formado através da oxidação de sulfuretos, nomeadamente pirite,

muito disseminada na rocha, que precipitou posteriormente nas regiões submersas e emersas com concentrações distintas em cada uma delas.

Quanto aos reagentes apenas com capacidade oxidante, os resultados obtidos foram conclusivos. Observou-se que o contato entre os provetes e os agentes oxidantes promovem a descoloração, mas, esta transformação de cor apresenta intensidades ligeiramente distintas. A observação dos provetes mostra que, nos ensaios com o peróxido de hidrogénio as superfícies apresentam cor creme, ligeiramente esbranquiçadas e, com pontuações alaranjadas devido à oxidação da pirite. Por outro lado, nos ensaios com hipoclorito de sódio, as superfícies dos provetes apresentam tonalidades cremes, ligeiramente alaranjadas, sem pontuações alaranjadas nas superfícies expostas. A presença de descontinuidades, nomeadamente as regiões com maior porosidade e permeabilidade representadas por superfícies estilolíticas, revelaram ser de grande importância porque promovem e facilitam a percolação de soluções aquosas suscetíveis de reagir com os constituintes químicos presentes na rocha e, consequentemente levam à modificação da cor original. Este comportamento é evidenciado pelo aumento da penetratividade dos fluidos onde se verifica uma maior área de contato entre a solução e a rocha (como é observável no ensaio com o corante azul de metileno). A interação dos constituintes presentes nestas superfícies com o peróxido de hidrogénio, levou à oxidação da pirite e concentração do seu precipitado, maioritariamente hidróxidos de ferro, na região envolvente proximal ao mineral, deixando um aspeto manchado e com várias pontuações alaranjadas. Nestas regiões verificou-se ainda o aparecimento de cavidades no calcário que poderão ter sido geradas por dois processos: a oxidação da pirite e consequente formação de hidróxidos de ferro poderão levar à expansibilidade na superfície e descontinuidades do mineral, promovendo a desagregação dos cristais de carbonato envolventes e, consequentemente, levar à formação de espaços vazios; a geração de iões de hidrogénio provenientes do processo de dissociação e reação da pirite com a solução, promovem a corrosão local do carbonato, principalmente nas regiões que apresentam cimento de granularidade fina, resultando numa superfície degradada. Já no caso da reação com hipoclorito de sódio, a degradação das superfícies expostas ao reagente não é tão evidente. Como já foi referido anteriormente, o processo do cloro capturar o ferro e afastá-lo das regiões onde ocorre, é bastante eficiente porque não se observam concentrações de hidróxidos de ferro nas imediações das superfícies estilolíticas tão intensas como no caso do peróxido de hidrogénio. A superfície dos provetes apresenta-se com cor acastanhada homogénea, notando-se nas fraturas preenchimentos alaranjados/avermelhados.

Através dos resultados obtidos nos ensaios de porosidade é possível afirmar que, apesar da forte compactação que a rocha apresenta, os valores estão representados por poros inter- e intra-granulares associados a uma cimentação incompleta durante o processo diagenético. Já os resultados obtidos no ensaio de permeabilidade indicam que o fluxo de soluções aquosas é muito limitado, não obstante a porosidade ser alta. A fraca permeabilidade está presumivelmente associada à baixa conexão entre os poros, bem como à não existência de descontinuidades nos provetes ensaiados. Seria expectável a presença de anisotropia na permeabilidade, mas tal não foi comprovado. A presença de estratos com granularidades distintas produz efeitos no fluxo de soluções dependendo da fácies por onde este passa. O fluxo perpendicular à orientação dos estratos deveria ser mais fraco do que paralelamente a estes porque, a passagem de soluções aquosas por estratos com granularidades distintas (por vezes intercalações de granularidades grosseiras e finas) seria mais reduzida do que um fluxo dentro de um determinado estrato. Esta variação de fluxos representaria a anisotropia que se esperava verificar nos ensaios de permeabilidade. Através de observações realizadas na pedreira, sabe-se que as zonas mais descoloradas estão associadas a superfícies estilolíticas, onde o aumento de espaços vazios e consequentemente maior permeabilidade, promove a percolação e penetrabilidade de fluidos reagentes.

## **VIII. Conclusões**



Concluído o estudo conducente à compreensão dos mecanismos que traduzem transformações da cor azul/acinzentada original do calcário ornamental, é possível tirar algumas conclusões.

A circulação de fluidos na rocha depende diretamente das suas características intrínsecas, nomeadamente o grau de porosidade e permeabilidade, o que poderá ser um fator condicionante das propriedades químicas dos constituintes, que se encontram em menores quantidades na rocha, como são a matéria orgânica e os compostos de ferro (pirite, óxidos e hidróxidos). A acumulação ou passagem sistemática de soluções aquosas tanto na superfície como no interior da rocha é suscetível de modificar as particularidades que estas ostentam, nomeadamente a cor. Verificou-se que o contacto da rocha com agentes promotores de processos químicos oxidantes resulta na transformação da cor até a uma profundidade máxima de 6 mm. Este processo reativo causa na superfície da rocha o aparecimento de hidróxidos de ferro com cor alaranjada. Possíveis processos subsequentes de repolimento para retirar esta nova coloração, poderão voltar a evidenciar a cor que se quis inicialmente retirar dada a considerável transparência da rocha.

As considerações anteriores pressupõem uma opção por estabilizar a cor da rocha em obra por meio da oxidação da matéria orgânica que ela contém. No caso inverso de se optar por tentar uma estabilização da cor azul/acinzentada natural, o processo a implementar necessita obrigatoriamente de impedir o contacto da rocha com a atmosfera ou com águas de circulação em todas as superfícies de corte, quer expostas, quer ocultas. Isto implica a selagem completa da porosidade exposta por meio de um material de resistência mecânica e durabilidade adequadas, cuja identificação ultrapassa os objetivos deste trabalho.

Os resultados obtidos nos ensaios permitem ainda explicar as observações efetuadas acerca da distribuição da cor do calcário ornamental na pedreira. Sabendo que a cor azul se perde por processos oxidantes, é-se levado a pensar que a cor original da rocha é “azul”, e que a sua intensidade varia consoante o tipo de fácies da rocha em cada ponto. A cor creme que se observa resulta de uma meteorização oxidante incipiente promovida por fluidos meteóricos. Assim sendo, é de esperar que os níveis mais próximos da superfície topográfica natural não se apresentem azuis, e que o mesmo aconteça nas imediações de descontinuidades que possam servir como canais de percolação de fluidos meteóricos. Observa-se que as zonas mais altas da pedreira são de calcário creme, e a cor azul vai-se acentuando conforme aumenta a profundidade na área de exploração. Nas zonas adjacentes aos acidentes tectónicos principais, o calcário de cor azul não surge por ter sofrido descoloração por parte dos fluidos que circulam nessas regiões. Observam-se ainda fenómenos idênticos a muito menor escala por toda a zona à volta de diaclases e superfícies estilolíticas, neste último caso apenas quando a superfície estilolítica (tendencialmente horizontal) é intersectada por alguma descontinuidade vertical em que se observe descoloração.

A última consideração prende-se com a relação entre o corte da rocha e o padrão de descoloração observado em obra, caracterizado por manchas irregulares bastante inestéticas antes da perda total da cor azul. Estas manchas, aparentemente aleatórias, parecem resultar da intersecção a muito baixo ângulo dos cortes feitos em fábrica com a laminação primária da rocha. Se o corte da rocha for efetuado na direção perpendicular à estratificação, a superfície exposta apresentará intercalações de níveis grosseiros e finos, podendo o desenvolvimento do padrão de descoloração resultar num conjunto de bandas paralelas entre si, porventura, esteticamente apelativo, embora também impermanente no tempo.



## **IX. Referências bibliográficas**

- Ahr, W. M. (2008)** - Geology of carbonate reservoirs: the identification, description, and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks. Texas A&M University, A John Wiley & Sons, Inc., Publication 277pp.
- Azerêdo, A. C. (1993)** – Jurássico Médio do Maciço Calcário Estremenho (Bacia Lusitânica) - análise de fácies, micropaleontologia, paleogeografia. Tese de Doutoramento (não publicada), Dep. de Geologia, Faculdade de Ciências, Univ. Lisboa, 366 pp. + 36 ests. (2 vols).
- Azerêdo, A. C. (2007)** - Formalização da litostratigrafia do Jurássico Inferior e Médio do Maciço Calcário Estremenho (Bacia Lusitânica). Comunicações Geológicas, 2007, t. 94, pp. 29-51.
- Azerêdo, A. C., Duarte, L. V., Henriques, M. H. & Manuppella, G. (2003)** – Da dinâmica continental no Triásico aos Mares do Jurássico Inferior e Médio. Cadernos de Geologia de Portugal, Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 43 pp., 7 ests.
- Bowles, O. & Coons, A. T. (1933)** - Dimension Stone. In: Kiessling, O. E. (Editor), *Minerals Yearbook 1932-33* (pp. 577-593). Washington: U. S. Bureau of Mines, United States Government Printing Office.
- Bowles, O. (1939)** - *The Stone Industries*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill Book Company.
- Carvalho, J. M. F. (2007)** - Rochas Ornamentais, Pedras Naturais ou Pedras Dimensionais? *Boletim de Minas*, 42 (2), 157-160.
- Carvalho, J. M. F., (2013)** – Tectónica e caracterização da fraturação do Maciço Calcário Estremenho, Bacia Lusitaniana. Contributo para a prospeção de rochas ornamentais e ordenamento da atividade extrativa. Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da universidade de Lisboa, 443 pp.
- Carvalho, J. M. F.; Henriques, P.; Falé, P. & Luís, G. (2008)** - Decision criteria for the exploration of ornamental-stone deposits: Application to the marbles of the Portuguese Estremoz Anticline. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 45, 1306–1319.
- Carvalho, J. M. F; Midões, C.; Machado, S.; Sampaio, J.; Lisboa, V. (2011)** - Maciço Calcário Estremenho, Caracterização da situação de referência (relatório interno). 42 pp.
- Chatterjee, K. K. (2009)** – Uses of Industrial Minerals, Rocks and Freshwater. Nova Science Publishers, Inc. New York, 598 pp.
- Cunha, P. P. & Reis, R. P., (1995)** - Cretaceous sedimentary and tectonic evolution of the northern sector of the Lusitanian Basin (Portugal). *Cretaceous Research* 16, 155-170.
- Flügel, E. (2004)** - Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application. xx + 976 pp. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Kullberg, J. C. (2000)** - Evolução tectónica mesozóica da Bacia Lusitânica. Tese de Doutoramento (Não publicada), Univ. Nova de Lisboa, Portugal. 361pp.
- Kullberg, J. C., Rocha, R. B., Soares, A. F., Rey, J., Terrinha, P., Callapez, P., Martins, L. (2006)** – A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria* (R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & J. C. Kullberg, Eds.). Univ. Évora, pp. 317-368.
- Montani, C. (2015)** - XXVI Report marble and stones in the world 2014. 2015 Aldus Casa di Edizioni in Carrara.
- Montenat, C.; Guéry, F.; Jamet, M. & Berthou, P., (1988)** - Mesozoic evolution of the Lusitanian Basin: comparison with the adjacent margin. In Boillot, G. et al., *Proc. O.D.P., Sci. Res.* 103, 757-775, Washington.

- Pinheiro, L. M.; Wilson, R. C. L.; Reis, R. P.; Whitmarsh, R. B. & Ribeiro, A., (1996)** - The western Iberia margin: a geophysical and geological overview. In Whitmarsh, R. B., Sawyer, D. S., Klaus, A & Masson, D. G. (Eds.), Proc. Ocean Drilling Program Sc. Res., 149, 3- 23
- Ribeiro, A.; Antunes, M. T.; Ferreira, M. P.; Rocha, R. B.; Soares, A. F.; Zbyszewski, G.; Almeida, F. M.; Carvalho, D. & Monteiro, J. H., (1979)** - Introduction à la Géologie Générale du Portugal. Serv. Geol. Portugal, 114 pp., Lisboa.
- Rocha, R. B.; Marques, B. L.; Kullberg, J. C.; Caetano, P. C.; Lopes, C.; Soares, A. F.; Duarte, L. V.; Marques, J. F. & Gomes, C. R., (1996)** - The 1st and 2nd rifting phases of the Lusitanian Basin: stratigraphy, sequence analysis and sedimentary evolution. Final Report C. E. C. Proj. MILUPOBAS, Lisboa.
- Soares, A. F. & Duarte, L. V. (1995)** – A organização da Bacia Lusitaniana. O ciclo Trias-Caloviano e o espectro das influências tectónicas e eustáticas. Resumos alargados do IV Congresso Nacional de Geologia. Porto, Memórias Museu Lab. Min. Geol. Fac. Ciências Univ. Porto, Porto, 4, pp. 111-114.
- Soares, A. F.; Rocha, R. B.; Marques, B.; Duarte, L. V.; Marques, J.; Henriques, M. H. & Kullberg, J. C., (1993)** - Contribution to the sedimentary organization of the Lusitanian Basin (Triassic to Malm). In Morton, N. & Boyd, D. (Eds.), Abstracts Arkell Int. Symp. Jurassic Geol., 2 p., London.
- Stocking, A.; Rodriguez, R.; Browne, T., & Ph, D. (2011)** - 3.0 Advanced Oxidation Processes. Evaluation, 32(9–10), 1031–41.
- Tucker, M. E. & Wright V. P. (1990)** – Carbonate Sedimentology. March 1990, Wiley-Blackwell, 496 pp.
- Visa Consultores, (2006)** – Estudo de Impacte Ambiental (Resumo não técnico). Projeto de Ampliação Pedreira Casal Farto nº3. Fátima, Ourém. pp. 30.
- Wilson, R. C. L., (1988)** - Mesozoic development of the Lusitanian basin, Portugal. Rev. Soc. Geol. España 1 (3-4), 393-407, Madrid.
- Wilson, R. C. L., Sawyer, D. S., Whitmarsh, R. B., Zerong, J. & Carbonnell, J., (1996).** Seismic stratigraphy and tectonic history of the Iberian Abyssal Plain. Proc. ODP, Sc. Results, 149, 617-633, College Station.
- Wilson, R. C. L.; Hiscott, R. N.; Willis, M. G. & Gradstein, F. M., (1989)** - The Lusitanian Basin of West Central Portugal: Mesozoic and Tertiary Tectonic, Stratigraphic, and Subsidence History. In Tankard, A. J. & Balkwill, H. (Eds.): Extensional tectonics and stratigraphy of the North Atlantic margins. AAPG Memoir 46, 341-361, Tulsa.